NGUYỄN ĐÌNH PHỔ

VẬT LIỆU HỌC



NHÀ XUẤT BẢN
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA

Nguyễn Đình Phổ

VẬT LIỆU HỌC

(Tái bản lần thứ nhất, có sửa chữa)

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA
TP HỒ CHÍ MINH - 2013

GT.02. KTh(V)
ĐHQG.HCM-13

126-2013/CXB/132-07/ĐHQGTPHCM
KTh.GT.811-13 (T)

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU

Trong thực tế sản xuất và đời sống, vật liệu là vấn đề quan trọng mà loài người rất quan tâm. Từ xưa con người đã biết sử dụng vật liệu tự nhiên và dần dần sử dụng vật liệu nhân tạo để chế tạo công cụ sản xuất phục vụ cho đời sống con người. Ngày nay nghiên cứu, sản xuất vật liệu đã trở nên vô cùng cấp thiết và hàng năm hàng trăm vật liệu mới ra đời nhằm phục vụ cho nhu cầu phát triển sản xuất và đời sống con người.

Như chúng ta đã biết có mối quan hệ mật thiết giữa cấu trúc ↔ tính chất ↔ sử dụng.

Do yêu cầu sử dụng vật liệu nên phải thay đổi tính chất (cơ, hóa, lý học) cho phù hợp với sử dụng. Muốn thay đổi tính chất, thông thường cần thay đổi cấu trúc sự biến tính vật liệu. Do vậy môn học này đề cập đến vấn đề cơ bản về cấu trúc, sự quan hệ giữa cấu trúc và tính chất phổ biến của vật liệu. Vấn đề vật liệu là vấn đề có tính chất rộng lớn, môn học nhằm trang bị những kiến thức cơ bản về vật liệu hay "Đại cương về vật liệu" bao gồm ba nội dung cơ bản: Cấu trúc, tính chất và ứng dụng. Các loại vật liệu như kim loại và hợp kim, vật liệu vô cơ - Silicat, vật liệu hữu cơ là những minh họa cho cấu trúc và tính chất chung của vật liệu.

Môn học này gồm 3 phần trong đó có 9 chương.

Phần 1: Cấu trúc vật liệu phân thành 3 chương: Đại cương về tinh thể học; cấu trúc vật liệu vô cơ - silicat; cấu trúc vật liệu hữu cơ.

Phần 2: Tính chất vật liệu phân thành 4 chương: Tính chất điện và điện môi; tính chất từ và quang; tính chất nhiệt, tính chất cơ học.

Phần 3: Sử dụng vật liệu phân thành 2 chương: Vật liệu và môi trường; ứng dụng vật liệu.

Vật liệu học là vấn đề liên quan đến nhiều lĩnh vực nên không thể nào đề cập hết trong quyển sách này. Quyển sách đã cố gắng tập hợp nhiều nguồn tài liệu, nguồn thông tin khác nhau được phát hành từ năm 1980 đến nay, có chú trọng thông tin mới được công bố từ sách và tạp chí từ năm 2000 đến nay, cũng như sử dụng các kết quả nghiên cứu khoa học thuộc lĩnh vực vật liệu trong và ngoài nước.

Để tiện sử dụng, sau mỗi chương đều có tóm tắt nội dung và bài tập áp dụng đã giải sẵn và chưa giải để sinh viên tham khảo.

Dù hết sức nỗ lực song cũng còn nhiều hạn chế, xin bạn đọc góp ý kiến để quyển sách ngày càng hoàn thiện hơn.

Mọi ý kiến đóng góp xin gửi về: Bộ môn Công nghệ Hóa lý - Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh, 268 Lý Thường Kiệt, Q.10. ĐT: 08.7150268

Tác giả

Nguyễn Đình Phổ

PHẦN I
CẤU TRÚC VẬT LIỆU

Chương 1

ĐẠI CƯƠNG VỀ TINH THỂ HỌC

1.1 NHỮNG KIẾN THỨC CƠ BẢN VỀ TINH THỂ

1.1.1 Một số khái niệm về cấu trúc tinh thể lý tưởng

1- Đơn vị cấu trúc

Nhóm cơ sở, y hệt nhau được lặp lại trong không gian theo một quy luật nhất định được gọi là đơn vị cấu trúc. Người ta diễn tả cấu trúc tinh thể bởi một mạng không gian tuần hoàn mà mỗi nút của mạng lưới được liên hệ với một nhóm nguyên tử. Người ta gọi nhóm nguyên tử này là nhóm cơ sở. Nhóm cơ sở này lặp lại trong không gian để tạo thành mạng tinh thể.

2- Ô cơ bản của mạng tinh thể

Là một khối hộp có các mặt song song được xác định bởi các trục thành phần $\vec{a}$ $\vec{b}$ $\vec{c}$.

Thể tích của ô được xác định bởi các trục thành phần $\vec{a}$ $\vec{b}$ $\vec{c}$, các ô nối tiếp nhau trong không gian theo hướng $\overrightarrow{Ox}$ $\overrightarrow{Oy}$ $\overrightarrow{Oz}$ giống nhau về thành phần và vị trí nguyên tử. Ô cơ bản là thể hiện cấu trúc tinh thể.

Cách xác định ô cơ bản

- Chọn hệ trục tọa độ $\overrightarrow{Ox}$ $\overrightarrow{Oy}$ $\overrightarrow{Oz}$ theo hướng xác định vectơ $\vec{a}$ $\vec{b}$ $\vec{c}$. Các vectơ $\vec{a}$ $\vec{b}$ $\vec{c}$ là vectơ thành phần.

- Điểm gốc O có tọa độ (0, 0, 0) nằm ở bên trái mặt sau của ô. Đơn vị đo của $\vec{a}$ là a, $\vec{b}$ là b, $\vec{c}$ là c. Ta gọi a, b, c là hằng số mạng. Ví dụ, nếu hệ vuông góc $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$ và $a = b = c$ ta được hình lập phương như hình 1.3.

- Do tính lặp lại nên tọa độ các nguyên tử bất kỳ có thể suy ra từ vectơ thành phần bằng phép tịnh tiến, quay, đối xứng. Nếu tịnh tiến các vectơ thành phần $\vec{a}$ $\vec{b}$ $\vec{c}$ ta sẽ nhận được vị trí bất kỳ của một nguyên tử nào đó trong không gian. Ta có:

$$
\begin{aligned}
x_M &= x_o + n_1\vec{a} \\
y_M &= y_o + n_2\vec{b} \\
z_M &= z_o + n_3\vec{c}
\end{aligned} \tag{1.1}
$$

với n_1, n_2, n_3 là những số nguyên tương ứng. Khi xác định n_1, n_2, n_3 thì vị trí M được xác định.

Ta có thể viết:

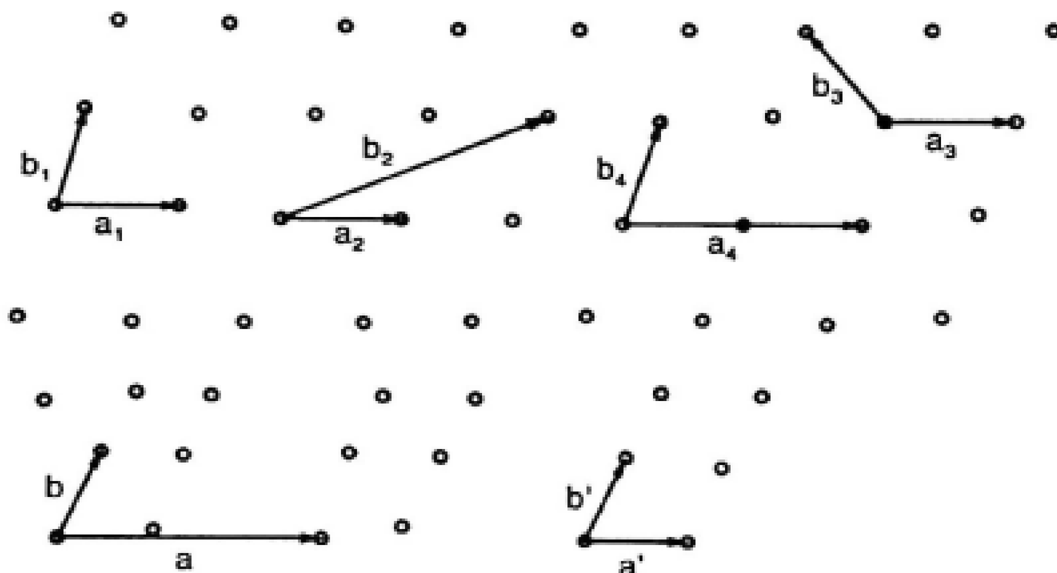
$$\overline{r_M} = \overline{r_o} + T \tag{1.2}$$

$$\vec{T} = n_1.\vec{a} + n_2.\vec{b} + n_3.\vec{c} \tag{1.3}$$

$\vec{T}$ là vectơ tịnh tiến.

- Chọn vectơ tịnh tiến thành phần (TTTP).

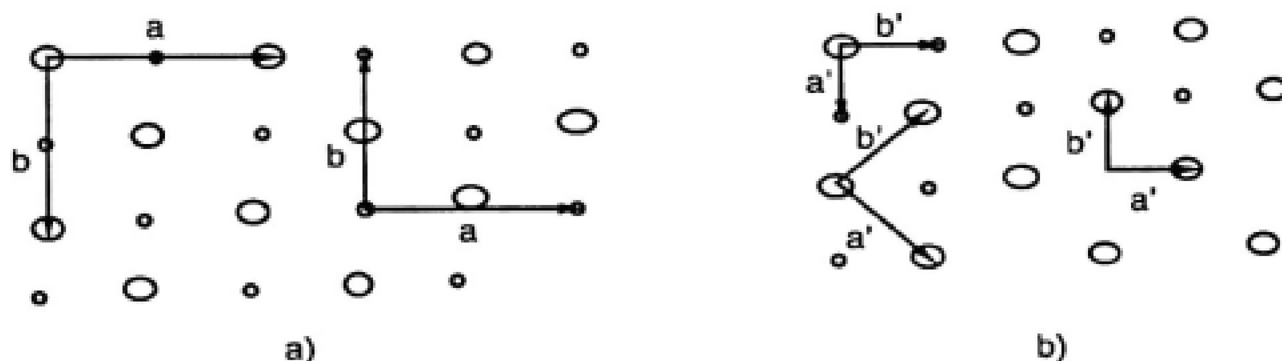
Các vectơ thành phần phải lặp lại trong không gian nên phải chọn thế nào cho phù hợp (H.1.1).



Hình 1.1

Các vectơ TTTP cùng một nguyên tử trong mạng không gian hai chiều $\vec{a}\ \vec{b}$, là vectơ TTTP.

$\vec{a'}\ \vec{b'}$ không phải là vectơ TTTP.

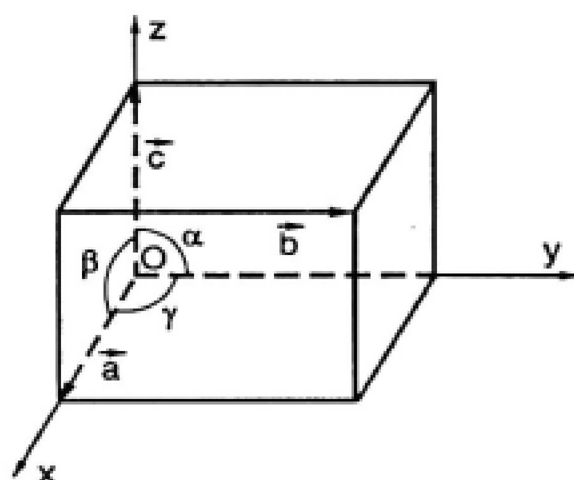


***Hình 1.2** Các vectơ TTTP hai kim loại trong mạng hai chiều*

a) Phù hợp; b) Không phù hợp

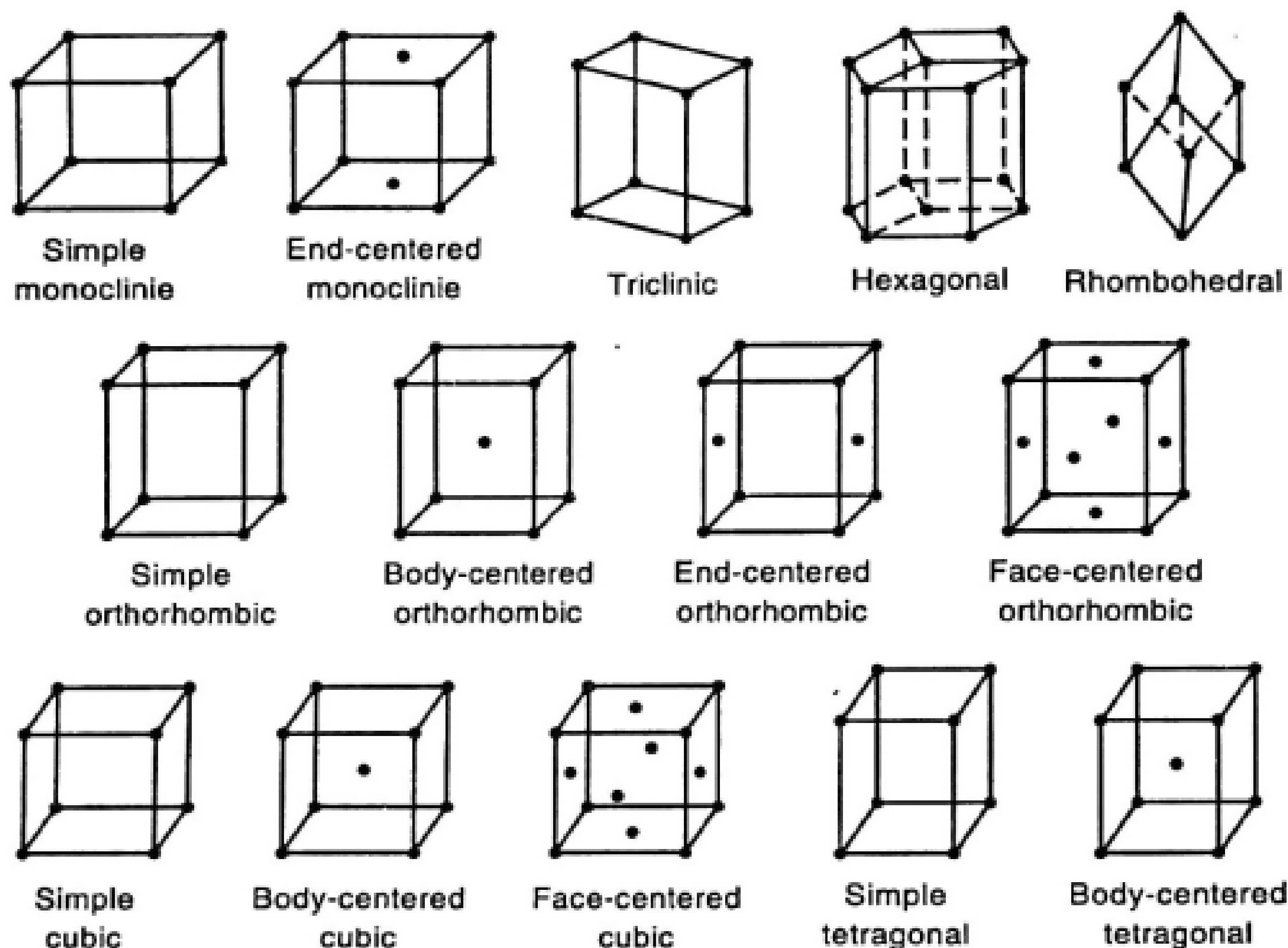
Góc của tọa độ: 3 trục $\overrightarrow{Ox}\ \overrightarrow{Oy}\ \overrightarrow{Oz}$ hình thành các góc α β γ có những giá trị khác nhau:

Từ các giá trị *a b c* và các góc α β γ hình thành các ô cơ bản.



***Hình 1.3** Ô cơ bản và các vectơ $\vec{a}\ \vec{b}\ \vec{c}$ với các góc α β γ*

Có 14 kiểu mạng Bravais (H.1.4) và hệ thống cấu trúc tinh thể bảng 1.1.

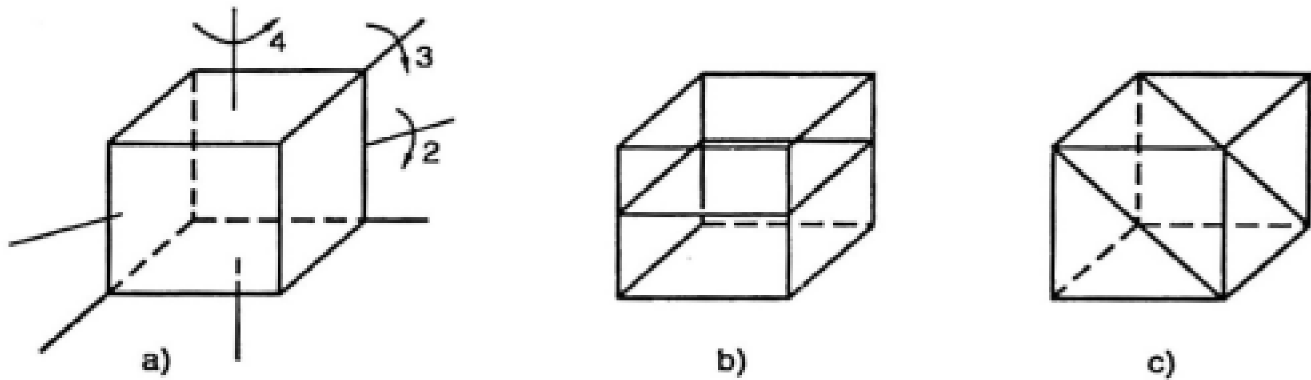


Hình 1.4 14 kiểu mạng Bravais

Bảng 1.1 14 kiểu mạng Bravais

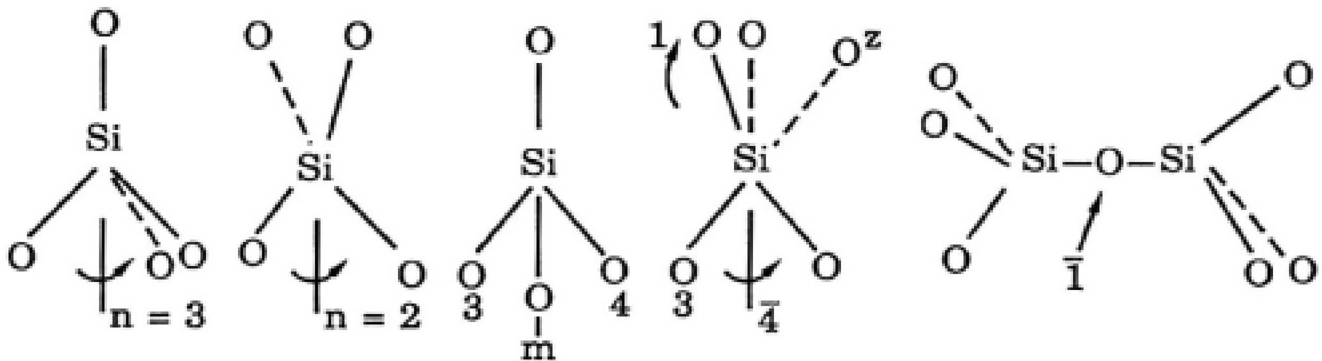
Hệ thống	Số kiểu mạng trong hệ	Ký hiệu	Giá trị các trục	Giá trị góc
Lập phương (Cubic)	3	S B F	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Bốn phương (Tetragonal)	2	S B	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trực thoi (Orthorhombic)	4	S B E F	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Đơn tà (Monoclinic)	2	S E	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Tam tà (Triclinic)	1	S	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
Ba phương (Rhombohedral)	1	S	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Sáu phương (Hexagonal)	1	S	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$

Mạng tinh thể: Tập hợp nhiều ô cơ bản y hệt nhau lặp lại trong không gian. Có thể tịnh tiến các vectơ thành phần $\vec{a}\ \vec{b}\ \vec{c}$, có thể quay, đối xứng hình thành mạng tinh thể.



Hình 1.5 *a) Sự lặp lại khi quay n = 2, n = 3, n = 4*
b, c) Mặt đối xứng trong khối lập phương

Một số cấu trúc khác có thể quay, đối xứng thì cấu trúc cũng có thể lặp lại như cấu trúc SiO_4.



Hình 1.6 *Sự lặp lại của mạng Silicat*

Ký hiệu: Mặt phẳng chiếu *m*

Trục lặp lại *n* (2, 3, 4, 6)

Trục nghịch đảo $\bar{n}$ ($\bar{1}$ $\bar{2}$,...)

Tâm đối xứng ($\bar{1}$).

3- Phương tinh thể

a- Cách xác định phương

- Xác định trục tọa độ $\overrightarrow{Ox}\ \overrightarrow{Oy}\ \overrightarrow{Oz}$ và tọa độ điểm gốc *O* (0 0 0), các vectơ thành phần $\vec{a}\ \vec{b}\ \vec{c}$ và thông số mạng *a b c*.

- Các phương qua điểm gốc O (0, 0, 0) đều có thể xác định được nếu biết tọa độ của điểm *M* nào đó mà phương sẽ đi qua.

- Các phương song song nhau đều có một ký hiệu tên gọi.

Một điểm bất kỳ nào đó có tọa độ *M* (*p q r*) thì phương của đường thẳng đi qua *M* và gốc của trục tọa độ được xác định. Nếu *p q r* là số lẻ, ta chuyển về số nguyên tương ứng [*u v w*] và ký hiệu phương *OM* là [*u v w*].

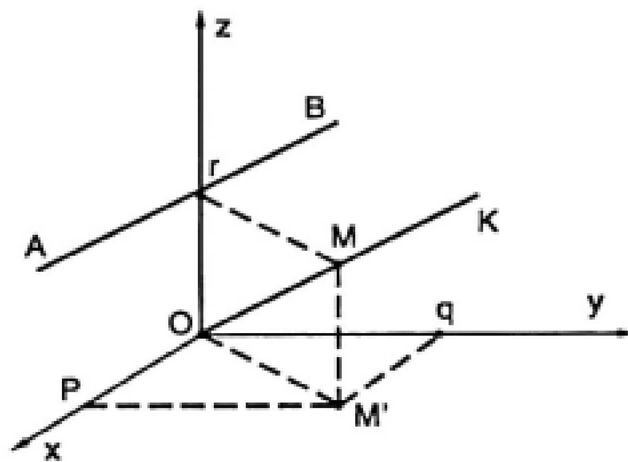
Ví dụ: *M* có tọa độ $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 1$ thì phương *OM* được gọi là [1 1 2].

Nếu một phương *AB* bất kỳ không qua gốc tọa độ thì ta ký hiệu phương *AB* bằng cách gọi phương song song với *AB* qua điểm gốc *O*.

Ta xác định phương song song với *AB*. Ví dụ: *OK* // *AB*.

Lấy một điểm *M* bất kỳ trên *OK*. Xác định tọa độ của *M* (*p q r*). Nếu *p q r* là phân số, tìm mẫu số chung nhỏ nhất của phân số và tử số tương ứng là *u v w* ta gọi phương [*u v w*] là phương *AB* cần.

Ví dụ: Xác định phương

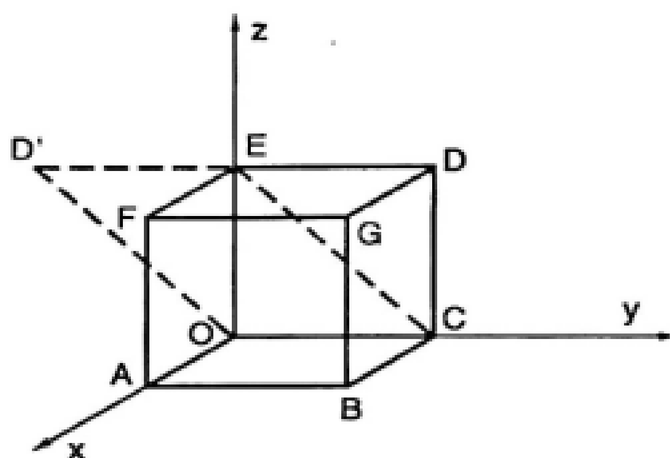


***Hình 1.7** Xác định phương AB*

$M(pqr) \Leftrightarrow \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 1$ quy đồng mẫu số của phân số. Mẫu số chung nhỏ nhất (MSCNN) là 2, ta có $u = 1$, $v = 1$ và $w = 2$.

Phương của *OK* là [1 1 2] và cũng là ký hiệu phương *AB*.

Các phương của hệ lập phương (H.1.8).



Hình 1.8 *Các phương của hệ lập phương*

	Tọa độ	**Phương**
OA	(100)	{100}
OB	(110)	{110}
OC	(010)	{010}
OE	(001)	{001}
OD	(011)	{011}
OG	(111)	{111}

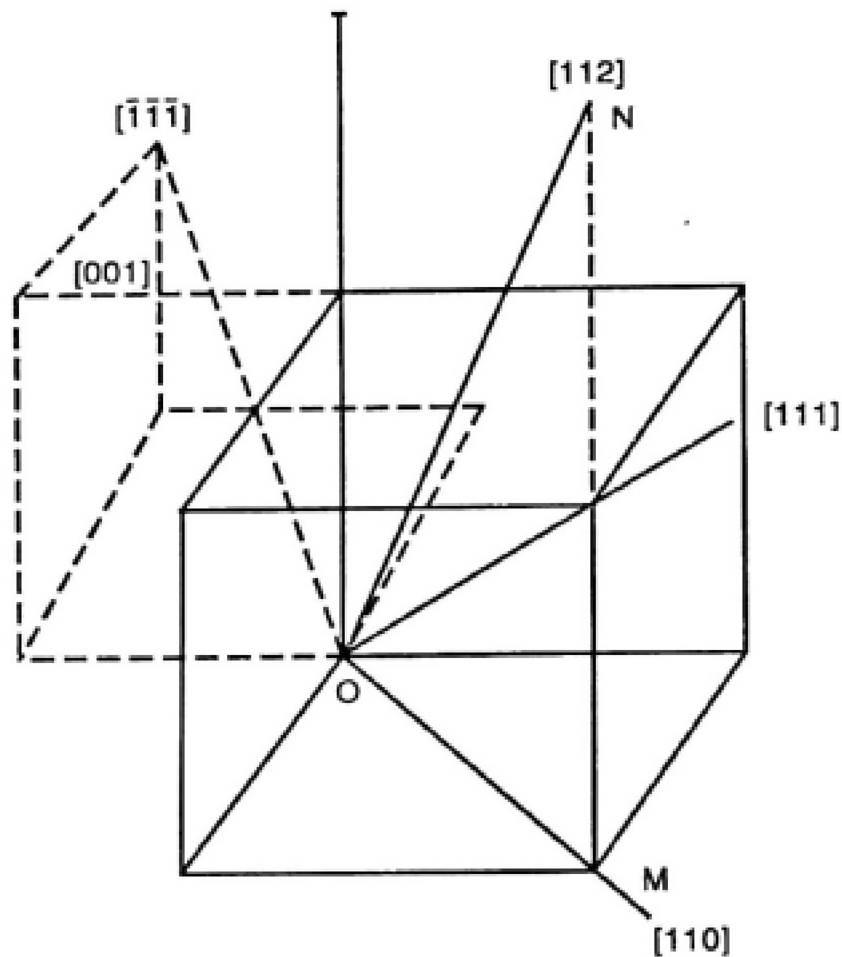
CE // OD'. Phương OD' (0-11) [0$\bar{1}$1].

b- Góc giữa các phương

Xác định góc giữa hai phương.

Ví dụ góc giữa hai phương [110] và [112].

Ký hiệu: [110] ∡ [112]



Hình 1.9 *Cách xác định góc của phương*

Nếu hệ không lập phương $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90°$

$$[110] \measuredangle [112] = \arctan\frac{2c}{\sqrt{a^2 + b^2}}$$

Nếu $a = b = c$ thì

$$[110] \measuredangle [112] = \arctan\frac{2a}{a\sqrt{2}} \text{ hay } \arccos\frac{a\sqrt{2}}{a\sqrt{6}}$$

- Xác định góc giữa phương [001] và [111]

$$\cos[001] \measuredangle [111] = \frac{a}{a\sqrt{3}} \rightarrow [001] \measuredangle [111] = 54{,}75°$$

- Xác định góc giữa phương [111] và $[\overline{1}\overline{1}\overline{1}]$

$$[111] \measuredangle [\overline{1}\overline{1}\overline{1}] = 54{,}75 \times 2 = 109{,}5°$$

c- Khoảng cách lặp lại và mật độ theo phương

Khoảng cách lặp lại là chiều dài vectơ y hệt nhau được lặp lại; nếu theo phương khác nhau thì chiều dài vectơ lặp lại sẽ khác nhau.

Ví dụ theo phương $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ của cấu trúc *bcc* của kim loại thì chiều dài của vectơ lặp lại theo phương [111] là $\frac{a\sqrt{3}}{2}$. Nhưng theo phương [110] là $a\sqrt{2}$. Nếu cấu trúc *fcc* thì chiều dài vectơ lặp lại theo phương [111] là $a\sqrt{3}$ và theo phương [110] là $\frac{a\sqrt{2}}{2}$.

Mật độ theo phương là số nguyên tử / đơn vị dài.

Ví dụ: Al có cấu trúc *fcc* có hằng số mạng $a = 0{,}405nm$. Xác định mật độ theo phương [110]. Chiều dài vectơ lặp lại là $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ chứa 1 nguyên tử.

Mật độ nguyên tử là: $\frac{1.2}{0,405.\sqrt{2}.10^{-6}mm} = 3,5.10^{6}mm^{-1}$

Họ hàng của phương [111] là:

$[111]$ $[\bar{1}11]$ $[1\bar{1}1]$ $[11\bar{1}]$

$[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ $[\bar{1}1\bar{1}]$ $[\bar{1}\bar{1}1]$ $[1\bar{1}\bar{1}]$

4- Mặt tinh thể

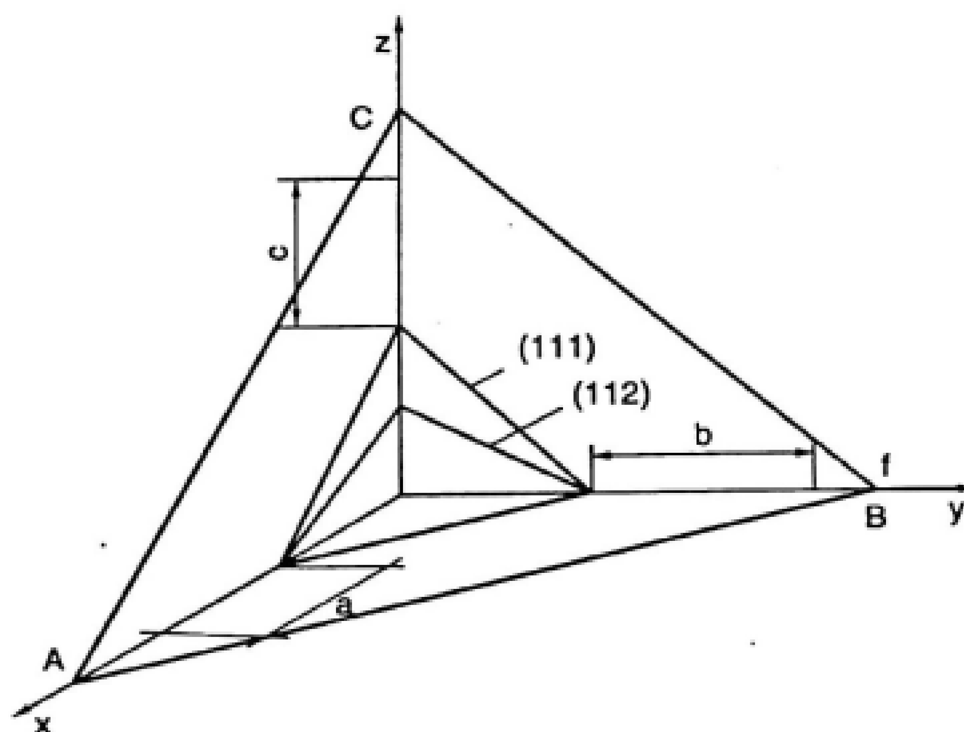
a- Mặt tinh thể là mặt phẳng qua các tâm các nguyên tử hay ion. (Các nguyên tử, ion đều dao động chung quanh vị trí cân bằng gọi tâm). Mặt tinh thể có tên gọi tượng trưng là $(h\ k\ l)$ và tên gọi là chỉ số Miller.

b- Cách gọi mặt tinh thể: theo chỉ số Miller.

Mặt phẳng p bất kỳ nào đó cắt 3 trục ở 3 điểm *A B C* tương ứng với các giá trị *e f g* (có thể là số nguyên hay phân số), (H.1.10).

- Lấy nghịch đảo: $\frac{1}{e}, \frac{1}{f}, \frac{1}{g}$ là 3 phân số khác nhau.

- Tìm mẫu số chung nhỏ nhất cho 3 phân số trên. Ví dụ: *D*.



Hình 1.10

- Lấy tỷ số: $\frac{D}{g} = h, \frac{D}{f} = k, \frac{D}{g} = l$

Ta có $(h\ k\ l)$ là chỉ số Miller là ký hiệu mặt phẳng cần tìm.

Ví dụ:

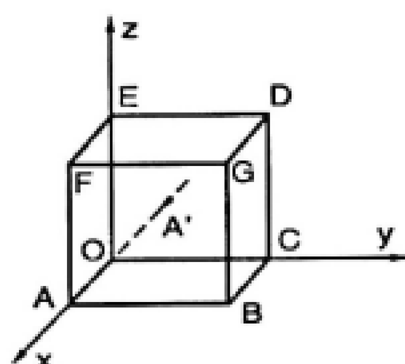
e = 3a	f = 2b	g = 2c	
1/e = 1/3	1/f = 1/2	1/g = 1/2	D = 6
h = 6/3 = 2	k = 6/2 = 3	L = 6/2 = 3	

(h k l) ⇔ (2 3 3) chỉ số Miller.

Nếu e = 1/2	f = 2	g = 1/3	
1/e = 2	1/f = 1/2	1/g = $\frac{1}{1/3}$	D = 2
h = 2/1/2 = 4	k = 2/2 = 1	L = 2/1/3 = 6	

(h k l) ⇔ (4 1 6)

Các mặt tinh thể trong hệ lập phương:



ABGF $(1\ 0\ 0)$
OCDE $(\bar{1}\ 0\ 0)$
BCDG $(0\ 1\ 0)$
AOEF $(0\ \bar{1}\ 0)$
FGDE $(0\ 0\ 1)$
ACDF $(1\ 1\ 0)$
ABCO $(0\ 0\ 1)$
ACE $(1\ 1\ \bar{1})$

Hình 1.11

Các mặt của hệ lập phương:

Ví dụ:

Mặt BCDG có tọa độ (∞a, $1b$, ∞c) nên ký hiệu mặt tinh thể là (0 1 0)

Mặt ACDF có tọa độ ($1a$, $1b$, ∞c) nên ký hiệu mặt tinh thể là (1 1 0)

Mặt AEC có tọa độ là ($1a$, $1b$, $1c$) nên ký hiệu mặt tinh thể là (1 1 1)

Mặt OBF // A'CE có tọa độ là ($-1a$, $1b$, $1c$) nên ký hiệu mặt tinh thể là $(\bar{1}\ 1\ 1)$

Hệ (100) gồm (100) (010) (001) $(\bar{1}00)$ $(0\bar{1}0)$ $(10\bar{1})$

Hệ (110) gồm có (110) (011) (101) $(\bar{1}10)$ $(0\bar{1}1)$ $(10\bar{1})$

Hệ (111) gồm có (111) $(\bar{1}11)$ $(1\bar{1}1)$ $(11\bar{1})$.

e- Xác định khoảng cách giữa các mặt tinh thể

Sử dụng phương trình Bragg cho khối lập phương.

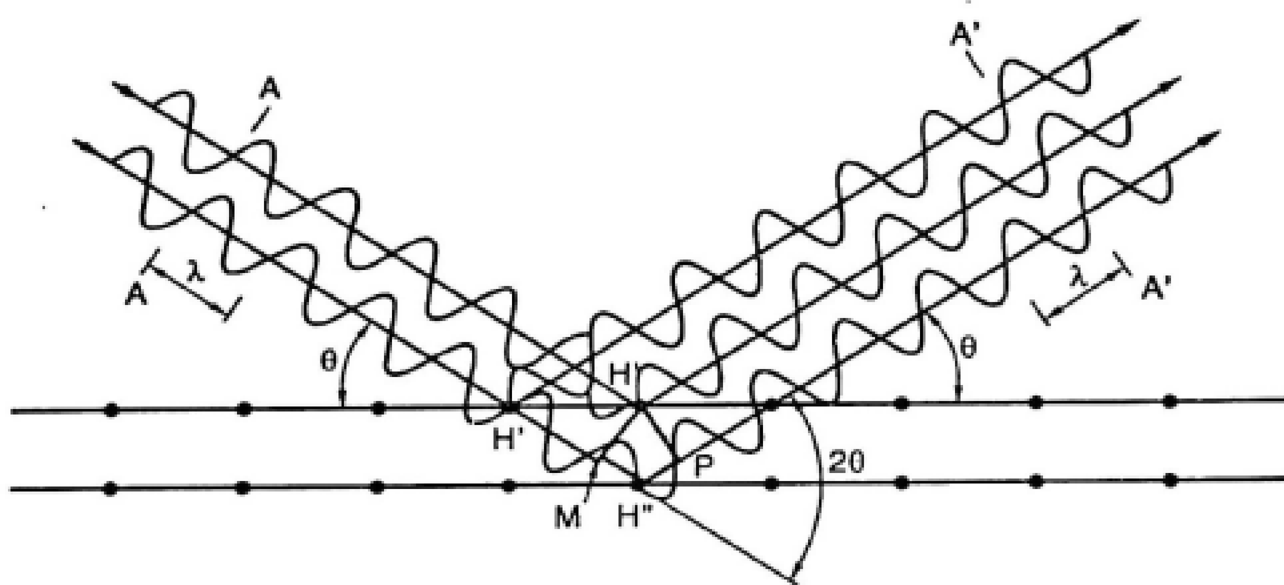
$$\alpha = \beta = \gamma = 90^o \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{h^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Nếu $c = b = c$ thì
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \qquad (1.4)$$

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad (1.5)$$

Để xác định khoảng cách các mặt tinh thể lặp lại người ta sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X cho cấu trúc lập phương. Theo phương trình (1.5) a coi là hằng số mạng và $h\ k\ l$ là chỉ số của mặt tinh thể. Sử dụng định luật Bragg khi nhiễu xạ tia X trên vật liệu có cấu trúc tinh thể. Góc nhiễu xạ θ phụ thuộc vào chiều dài bước sóng λ của tia X và khoảng d giữa các mặt phẳng lặp lại. Bragg đưa ra định luật

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (1.6)$$



Hình 1.12 *Nhiễu xạ tia X trên vật liệu tinh thể*

Từ hình (1.12) MH"P = 2dsinθ

MH"P là chiều dài sóng λ

d- Mật độ nguyên tử $M_S^{\%}$:

$$M_S^{\%} = \frac{\text{Diện tích nguyên tử chiếm}}{\text{Diện tích mặt tinh thể}}.100 \qquad (1.7)$$

Ví dụ:

a) Có bao nhiêu nguyên tử Pb cho $1mm^2$ ở các mặt (100) (111). Cho biết bán kính của nguyên tử Pb là $r = 0{,}1750nm$.

b) Xác định $M_S^{\%}$ ở mặt (100) biết rằng Pb có cấu trúc *fcc*.

Giải:

a) $$a_{Pb} = \frac{4r}{\sqrt{2}} = \frac{4.0{,}1750nm}{\sqrt{2}} = 0{,}495\ nm$$

Số nguyên tử cho $1mm^2 = \dfrac{2NT}{0{,}495.10^{-6}nm^2} = 8{,}2.10^{12}$

Số nguyên tử cho mặt (111)

$$(111)\ \frac{NT}{mm^2} = \frac{2}{\frac{1}{2}.a.\sqrt{2}.a.\sqrt{2}.\frac{\sqrt{3}}{2}} = \frac{2}{a^2.\frac{\sqrt{3}}{2}}$$

$$= \frac{4}{(0{,}495.10^{-6})^2.\sqrt{3}} = 9{,}4.10^{12}\ \frac{NT}{mm^2}$$

b- $$M^{\%}_{S(100)} = \frac{2.\Pi.0{,}1750}{0{,}495^2} = 78\%$$

1.2 CÁCH BIỂU DIỄN CẤU TRÚC TINH THỂ

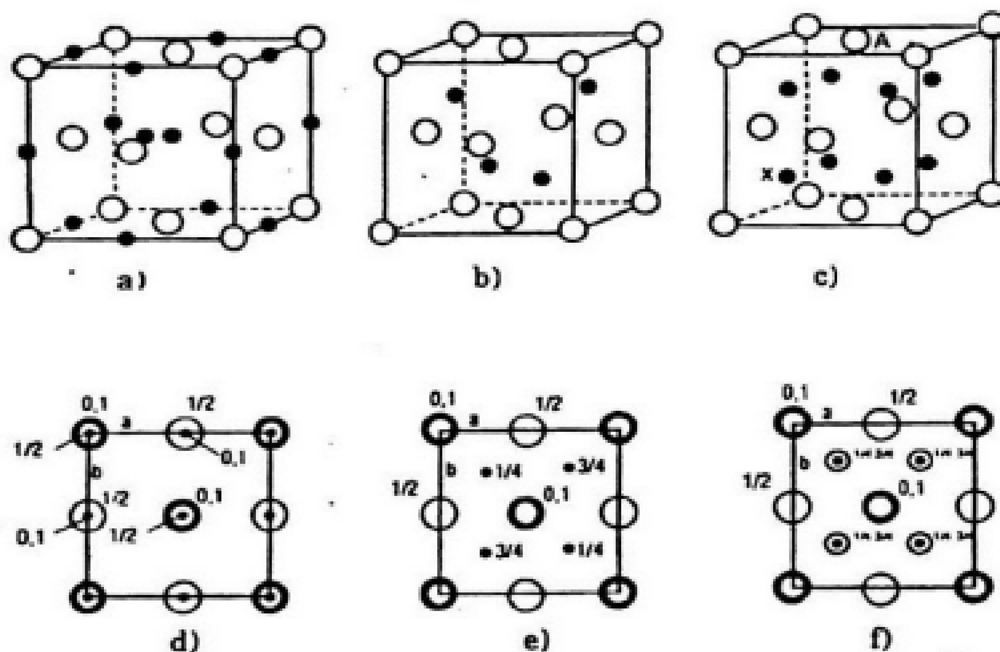
1- Biểu diễn cấu trúc tinh thể theo ô cơ bản

Ô cơ bản là phần nhỏ nhất của cấu trúc; vì vậy, muốn biểu diễn cấu trúc tinh thể ta chỉ xác định ô cơ bản.

Các vị trí nguyên tử hay ion được xác định giá trị theo các vectơ thành phần $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

2- Biểu diễn cấu trúc theo hình chiếu và ghi giá trị chiều thứ 3

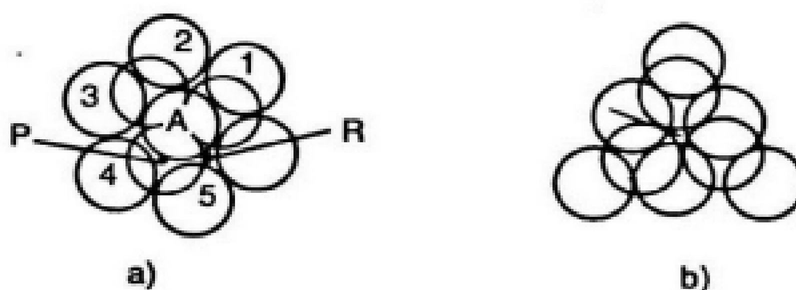
Thông thường chiếu xuống mặt phẳng đáy và ghi chiều cao z. Ví dụ hình 1.13: Biểu diễn cấu trúc NaCl (a), ZnS (b), CaF_2 (c) theo ô cơ bản và biểu diễn cấu trúc theo hình chiếu xuống xOy NaCl (d), ZnS (e), CaF_2 (f). Giá trị z được thể hiện trên hình. Ví dụ: 0,1 là chiều cao z bằng 0 và 1 nghĩa là có 2 quả cầu nằm ở vị trí (000) và (001).



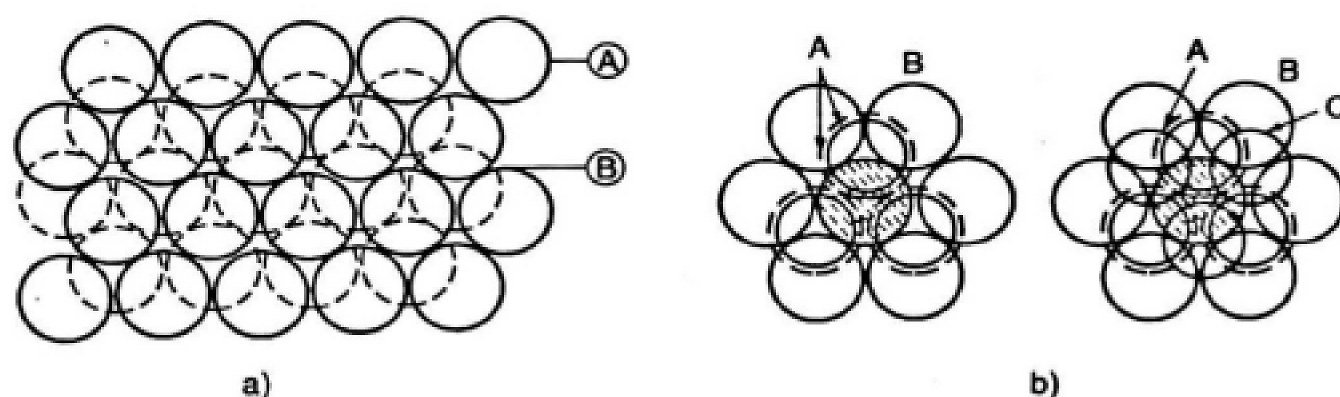
Hình 1.13 *Cấu trúc NaCl (a, d). Cấu trúc ZnS (b, c). CaF_2 (e, f)*

3- Biểu diễn cấu trúc theo lớp

Có những chất phức tạp, sự lặp lại phải qua nhiều lớp nguyên tử hay ion. Để diễn tả cấu trúc người ta không thể biểu diễn ô cơ bản hay hình chiếu vì như vậy quá phức tạp, không nhận biết được. Thường người ta biểu diễn theo lớp. Nếu cấu trúc là *fcc* lập phương diện tâm thì các lớp dày đặt chồng lên nhau theo mặt (111). Nếu cấu trúc là *hcp* sáu phương xếp chặt thì các lớp dày đặt chồng lên nhau theo mặt (001) như hình (1.14).



Hình 1.14 *Cấu trúc lớp của hcp và fcc*



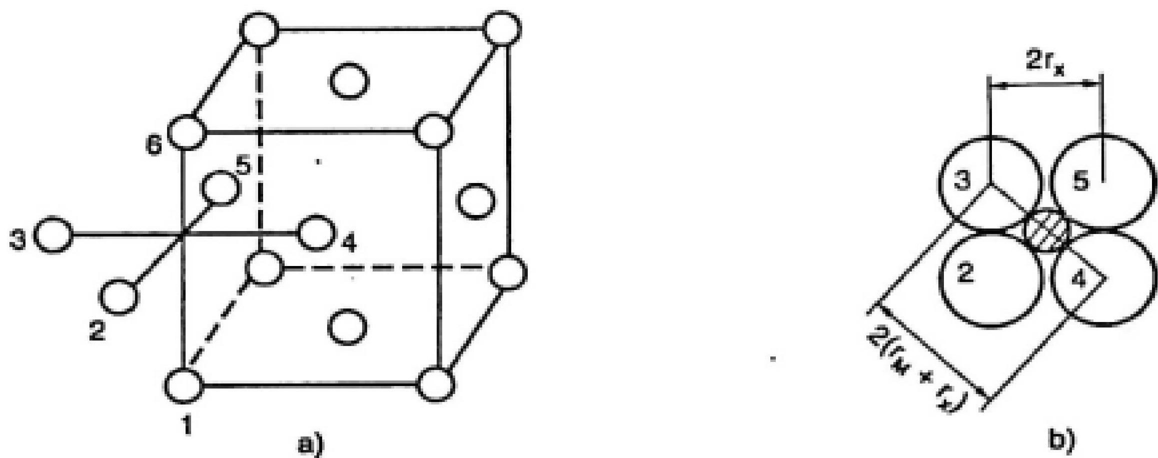
***Hình 1.15** Cấu trúc lớp của mặt dày đặc*

Trong cấu trúc hcp lớp ban đầu là *A* hình 1.14a. Các quả cầu bao quanh 1 quả cầu được ghi từ 1 đến 6 và 6 quả cầu này hình thành 2 dạng lõm khác nhau P và R. Nếu lớp thứ 2 (B) sắp lên lõm P (H.1.14a) thì lớp (C) trùng với A ban đầu. Nếu lớp thứ 2 (B) sắp xếp vào lõm R thì lớp C không trùng với A, trong cấu trúc *fcc*. Như vậy, nếu cấu trúc hcp thì các lớp chồng lên nhau ở mặt (001) hình thành các lớp ABABAB. Như vậy, chỉ qua 2 lớp AB thì cấu trúc lặp lại. Còn cấu trúc fcc thì các lớp chồng lên nhau theo mặt (111) và hình thành các lớp ABCABCABC. Như vậy, chỉ qua 3 lớp ABC thì cấu trúc lặp lại.

Cũng tương tự trên hình 1.15a là cấu trúc lớp dày đặt trên mặt ($\bar{1}11$) của hệ *fcc* hay lớp dày đặt trên mặt (001) của hệ *hcp*. Nếu lớp B chồng lên lớp A trên lõm P hay R hình thành các lõm S và T. Nếu lớp thứ 3 (C) sắp xếp vào lõm S thì lớp C trùng với A nên các lớp lặp lại ABABAB tương ứng với *hcp*. Nếu lớp thứ 3 (C) sắp xếp vào lõm T thì hình thành các lớp ABCABC trùng với hệ *fcc*.

1.3 TỶ LỆ BÁN KÍNH ION LIÊN QUAN ĐẾN CẤU TRÚC

Như trên đã nêu: số nguyên tử gần nhất đối với một nguyên tử liên quan đến sắp xếp lớp K. Khái niệm về số phối trí ion (Ionic Coordination numbers) CN nghĩa là số ion khác dấu bao quanh một ion khác... CN phụ thuộc vào tỷ lệ bán kính ion. CN khác nhau sẽ có cấu trúc khác nhau. Ví dụ: bán kính cation r_M, bán kính anion r_x. Tỷ lệ r_M/r_x được xác định theo phương pháp hình học tìm ra quy luật tiếp cận cực đại giữa cation và anion và tìm ra cấu trúc có thể của nó. Ví dụ: Hệ lập phương, mặt tiếp cận cực đại có thể của cation và anion như hình 1.16.



Hình 1.16 *a) Cấu trúc lập phương anion và vị trí cation*
b) Mặt tiếp cận cực đại anion

Từ hình (1.16b) ta có:

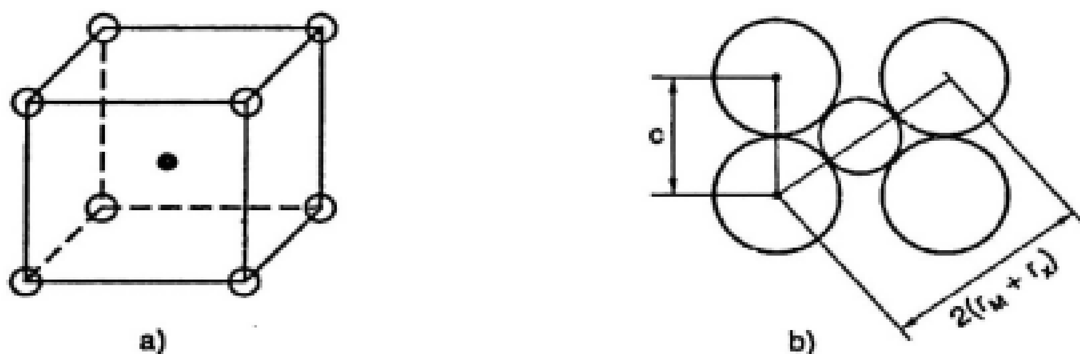
$$(2r_x)^2 + (2r_x)^2 = 4(r_x + r_x)^2 \tag{1.8}$$

$$2r_x^2 = r_x + r_M \tag{1.9}$$

$$\frac{r_M}{r_x} = \sqrt{2} - 1 = 0{,}414 \tag{1.10}$$

Nếu kết hợp các quả cầu của O^{2-}: 1 2 3 4 5 6 tỷ lệ $\frac{r_M}{r_x} = 0{,}414$ thì có 6 anion tiếp xúc với cation cho CN = 6. Khi tỷ lệ $0{,}732 > \frac{r_M}{r_x} \geq 0{,}414$ ta được CN = 6.

Khi $\frac{r_M}{r_x} = 0{,}732$ có thể có 8 anion bao quanh 1 cation như trong CsCl (H.1.17).



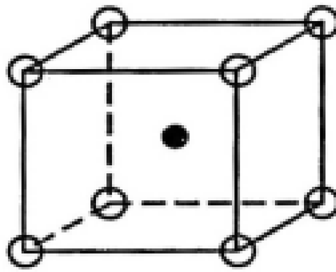
Hình 1.17 *a) Cấu trúc lập phương anion và vị trí cation thể tâm*
b) Mặt (110)

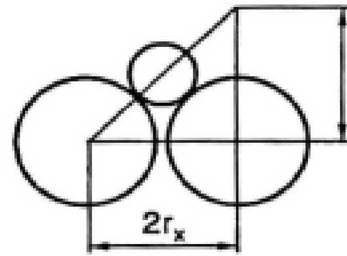
$$2r_x = a$$

$$2r_x\sqrt{3} + 2(r_M + r_x) \quad (1.11)$$

$$\frac{r_M}{r_x} = \sqrt{3} - 1 = 0{,}732 \quad (1.12)$$

Trong cấu trúc Tetragonal (H.1.18):


a)



b)

Hình 1.18 Cấu trúc Tetragonal

$$l\sqrt{2} = 2r_x \;\rightarrow\; r_x.\sqrt{2}$$

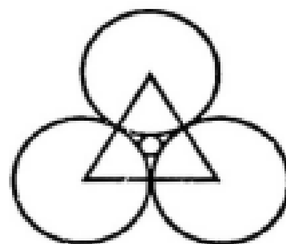
$$(2r_x)^2 + (\sqrt{2r_x})^2 = [2(r_M + r_x)]^2$$

$$r_x.\sqrt{6} = 2(r_M + r_x)$$

$$\frac{r_M}{r_x} = (\sqrt{6} - 2)l = 0{,}225 \quad (1.13)$$

Tỷ lệ $\frac{r_M}{r_x} = 0{,}225$ có 4 anion bao quanh cation CN = 4.

Trong cấu trúc Trigonal (H.1.19).



Hình 1.19 Trigonal

$$r_x + r_M = \left(\frac{2\sqrt{3}}{2} r_x \times \frac{2}{3}\right)$$

$$\frac{r_M}{r_x} = \frac{2\sqrt{3}}{3} - 1$$

$$\frac{r_M}{r_x} = 0{,}115 \quad (1.14)$$

	CN	$\frac{r_M}{r_x}$ min
Thẳng	2	
Trigonal	3	0,155
Tetrahedral	4	0,225
Octahedral	6	0,414
Cubic	8	0,732
Dodecahydral	12	1

***Bảng 1.2** Cấu trúc và tỷ lệ bán kính ion của các ôxyt*

Ôxyt	Tỷ lệ bán kính ion theo tính toán	CN	Phân tử	CN
CO_2	0,1	2	Silica	2
SiO_2	0,32	4	Silica	4
GeO_2	0,43 0,54	6 6	Rutile Rutile	4 6
TiO_2	0,59	6	Rutile	6
SnO_2	0,66	6	Rutile	6
PbO_2	0,73	6	Rutile	6
HfO_2	0,68 0,77	8 6	Fluorite Fluorite	6 8
CeO_2	0,75 0,88	6 8	Fluorite Fluorite	8
ThO_2	0,95	8	Fluorite	8

BÀI TẬP

1.1 Gọi tên (chỉ số Miller) của các mặt tinh thể của hệ lập phương (xem Giáo trình).

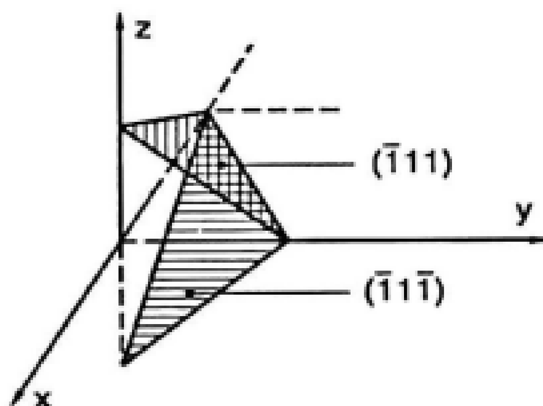
1.2 Xác định các mặt $(\bar{1}\ 1\ 1)$ và $(\bar{1}\ 1\ \bar{1})$ (1 1 1) (1 1 2) chỉ ra trên hình:

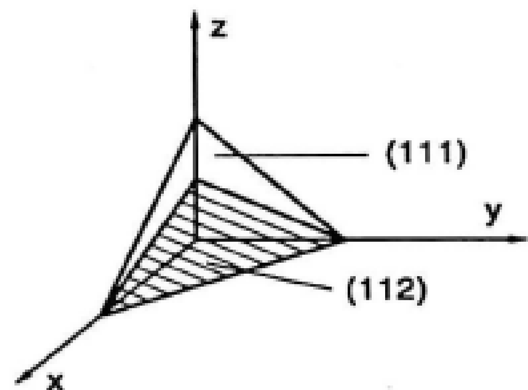
$(\bar{1}\ 1\ 1) \rightarrow \frac{-1}{1}\ \frac{1}{1}\ \frac{1}{1}$ $x = -1,\ y = 1,\ z = 1$

$(\bar{1}\ 1\ \bar{1}) \rightarrow \frac{-1}{1}\ \frac{1}{1}\ \frac{-1}{1}$ $x = -1,\ y = 1,\ z = -1$

$(1\ 1\ 1) \rightarrow \frac{1}{1}\ \frac{1}{1}\ \frac{1}{1}$ $x = 1,\ y = 1,\ z = 1$

$(1\ 1\ 2) \rightarrow \frac{1}{1}\ \frac{1}{1}\ \frac{2}{1}$ $x = 1,\ y = 1,\ z = \frac{1}{2}$





1.3 Xác định khoảng cách lặp lại của hệ, mặt phẳng (200), (110), (220), (111) và chỉ ra mối quan hệ giữa (110) và (220), (100) và (200) cho ví dụ minh họa Pb có r = 1,750 $\mathring{A}$.

Giải: Áp dụng công thức cho hệ lập phương:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1-5)$$

$$d_{200} = \frac{a}{\sqrt{2^2 + 0 + 0}} = \frac{a}{2}$$

$$d_{220} = \frac{a}{\sqrt{2^2 + 2^2 + 0}} = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

$$d_{110} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0}} = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2}} = \frac{a\sqrt{3}}{3}$$

Áp dụng hình học:

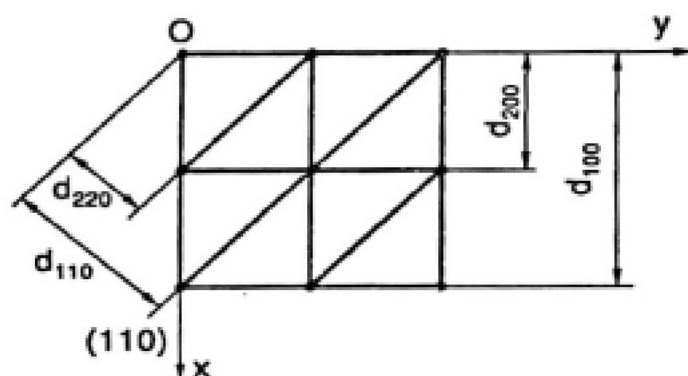
$$d_{200} = \frac{a}{2} \qquad d_{100} = a$$

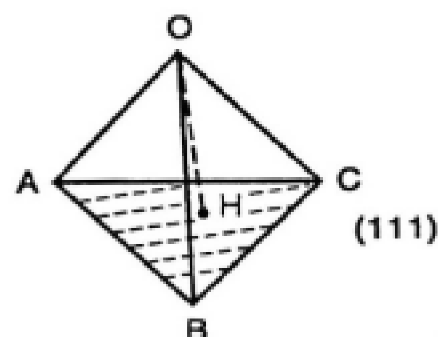
$$d_{110} = \frac{a\sqrt{2}}{2} \qquad d_{220} = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

$$AB = BC = AC = a\sqrt{2}$$

$$OA = OB = OC = a$$

$$d_{111} = OH = \frac{a\sqrt{3}}{3}$$



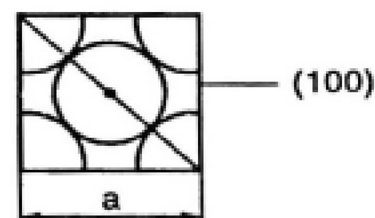


Áp dụng cho Pb:

$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} \qquad a = 4{,}95\,\mathring{A}$$

1.4 Có bao nhiêu nguyên tử Pb cho $1mm^2$ ở mặt (111) và (100) $r_{Pb} = 1{,}750\,\mathring{A}$.

Giải:



Pb có cấu trúc fcc

Số nguyên tử ở mặt (100) = 2

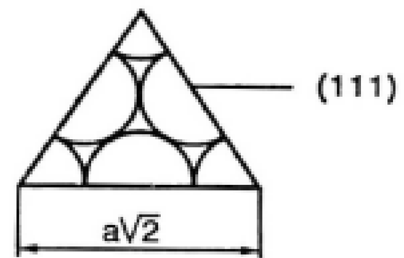
$$a = \frac{4r}{\sqrt{2}} = 4{,}95\,\mathring{A}$$

Số NT cho $1mm^2$ là:

$$\frac{2}{(4{,}95 \times 10^{-7}mm)^2} = 8{,}2.10^{12}\ \frac{NT}{mm^2}$$

Số nguyên tử mặt (111) = 2

$$S_{ABC} = \frac{1}{2}a\sqrt{2} \times \frac{a\sqrt{6}}{2} = \frac{a^2\sqrt{3}}{2}$$



Số nguyên tử cho $1mm^2$ là:

$$\frac{2}{a^2\frac{\sqrt{3}}{2}} = 9{,}4.10^{12}\ \frac{NT}{mm^2}$$

1.5 Có bao nhiêu nguyên tử Cu cho $1mm^2$ ở các mặt (100) (110) (111) $r_{Cu} = 1{,}278\,\mathring{A}$

1.6 Hằng số mạng của Al là $a = 4{,}049\,\mathring{A}$ xác định d_{111}, d_{220}, d_{200}.

Đáp số: $d_{220} = 1{,}431\ \mathring{A}$

$d_{111} = 2{,}338\ \mathring{A}$

$d_{200} = 2{,}025\ \mathring{A}$

1.7 Khoảng cách d_{110} của kim loại M có cấu trúc bcc là 2,03 A^0. Tìm hằng số mạng a.

Xác định r_M.

Đáp số: $a = 2{,}86\ \mathring{A}$

$r_M = 1{,}24\ \mathring{A}$

Sử dụng tia X để xác định cấu trúc của tinh thể:

Phương trình Bragg (1.6):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (1.6)$$

n - số sóng; λ - chiều dài sóng; θ - góc tỷ lệ

d - khoảng cách lặp lại của mặt phẳng

1.8 Nhiễu xạ tia X chưa biết sóng λ lên tinh thể Cu góc nhiễu xạ $2\theta = 43,4^0$

a) Xác định λ cho sóng đầu tiên $n = 1$ ở mặt (111)

b) Nhiễu xạ tia X có bước sóng λ như câu a lên Vonfram. Xác định góc nhiễu xạ cho sóng thứ hai $n = 2$ lên mặt (010) biết W có cấu trúc kiểu bcc $r_W = 1,367\ \mathring{A}$.

Giải:

Theo (1.6)

a) $$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Theo (1.5) $$d_{111} = \frac{0,361}{\sqrt{1^2+1^2+1^2}} = \frac{0,361}{\sqrt{3}}$$

$0,361nm$ là hằng số mạng của Cu theo kết quả bài (1.5)

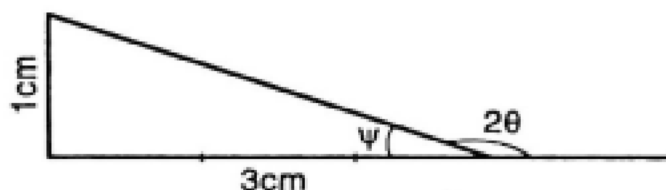
$$\lambda = \frac{2}{1}\frac{0,361}{\sqrt{3}}\sin 21,7^0 = 0,1543\ nm$$

b) $$a_W = 4\times\frac{0,1367}{\sqrt{3}} = 0,3157\ nm$$

$$n\lambda = \sin\theta \ \rightarrow \ \sin\theta = \frac{n\lambda}{2d} = \frac{2\times 0,1543}{2\times 0,3157} = 0,488$$

$$\sin\theta = 0,488 \ \rightarrow \ \theta = 29,2^0$$

1.9 MgO có bán kính các ion là $r_{Mg^{2+}} = 0,78\,\mathring{A}$ và $h_{O^2} = 1,32\,\mathring{A}$. Để xác định cấu trúc sử dụng phương pháp chiếu tia xạ X. Phim đặt cách mẫu $3cm$ chiều cao ảnh $1mm$.



a) Xác định λ tương ứng với sóng $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ lên mặt (111)

b) Nếu $\lambda = 0,1542nm$ xác định θ cho các mặt (111) (200) (220).

Giải:

a) $a = 2(R + r)$

$a = 2(0{,}132 + 0{,}078) = 0{,}420\ nm$

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0{,}420}{\sqrt{3}} = 0{,}242\ nm$$

Theo hình: $\varphi = \text{arctang}\frac{1}{3} = 18{,}4^0$

$2\theta = 180 - 18{,}4 = 161{,}6^0$

$\theta = 80{,}8^0$

$n = 1 \quad \lambda = 2 \times 0{,}242 \sin 80{,}8^0 = 0{,}479\ nm$

$n = 2 \quad \lambda = \frac{2}{2} \times 0{,}242 \sin 80{,}8^0 = 0{,}239\ nm$

$n = 3 \quad \lambda = \frac{2}{3} \times 0{,}242 \sin 80{,}8^0 = 0{,}160\ nm$

b) Khi $\lambda = 0{,}1542nm$ và $a_{MgO} = 0{,}404nm$

(0,404 tra ở sổ tay nên khác với câu a).

$$d_{200} = \frac{0{,}404}{\sqrt{2^2}} = 0{,}202\ nm$$

$$d_{220} = \frac{0{,}404}{\sqrt{2^2 + 2^2}} = 0{,}143\ nm$$

$$d_{111} = \frac{0{,}404}{\sqrt{3}} = 0{,}234\ nm$$

Khi $n = 1$ (111) $\theta = \arcsin\frac{0{,}1542}{2 \times 0{,}234} = 19{,}3^0$

Khi $n = 1$ (220) $\theta = \arcsin\frac{0{,}1542}{2 \times 0{,}143} = 32{,}6^0$

Khi $n = 1$ (200) $\theta = \arcsin\frac{0{,}1542}{2 \times 0{,}202} = 22{,}4^0$

1.10 Tia X có $\lambda = 0{,}58\ \mathring{A}$ chiếu lên bề mặt Vật liệu góc nhiễu xạ quan sát $\theta = 6{,}45^0$; $\theta = 9{,}15^0$; $\theta = 13^0$. Tìm d_{hkl} của mặt phẳng lặp lại.

Giải:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

$$\frac{d}{n} = \frac{0{,}58\,\mathring{A}}{2\sin 6{,}45} = 2{,}575\,\mathring{A}$$

$$\frac{d}{n} = \frac{0{,}58\,\mathring{A}}{2\sin 9{,}15} = 1{,}82\,\mathring{A}$$

$$\frac{d}{n} = \frac{0{,}58\,\mathring{A}}{2\sin 13} = 1{,}29\,\mathring{A}$$

$\frac{d}{n}$ (a) gấp đôi $\frac{d}{n}$ (c) khi đó θ của (a) gấp đôi của (c).

Như vậy, giữa (a) và (c) chỉ khác nhau giá trị n.

Trường hợp a: $n = 1$

$$\frac{d}{1} = \frac{0{,}58}{2 \times \sin 6{,}45^0} = 2{,}575\,\mathring{A}$$

Trường hợp c: $n = 2$

$$\frac{d}{2} = \frac{0{,}58}{2 \times \sin 13^0} = 1{,}29\,\mathring{A}$$

Như vậy, a và c chỉ khác nhau giá trị n nên khoảng cách d như nhau nghĩa là xuất xứ từ một mặt tinh thể.

Bài tập làm thêm

1.11 Cấu trúc tinh thể NaCl được xác định theo phương pháp nhiễu xạ của tia X. Góc nhiễu xạ $\theta = 5{,}2^0$ cho d_{111} của ion Cl^-.

Tìm chiều dài λ?

r_{Na} và r_{Cl} xem bài 2.3.

1.12 a) Sử dụng tia X có bước sóng $\lambda = 0{,}58\,\mathring{A}$ để xác định d_{200} của Ni góc nhiễu xạ $\theta = 9{,}5^0$. Xác định hằng số mạng của Ni.

b) Cũng như a xác định hằng số mạng của Al, góc $\theta = 8{,}23^0$.

1.13 a) Tia X có bước sóng $\lambda = 0{,}1543nm$ để xác định d_{011} và d_{110} của W. Xác định góc θ.

b) Điều kiện như a xác định góc θ cho Cu và Pb.

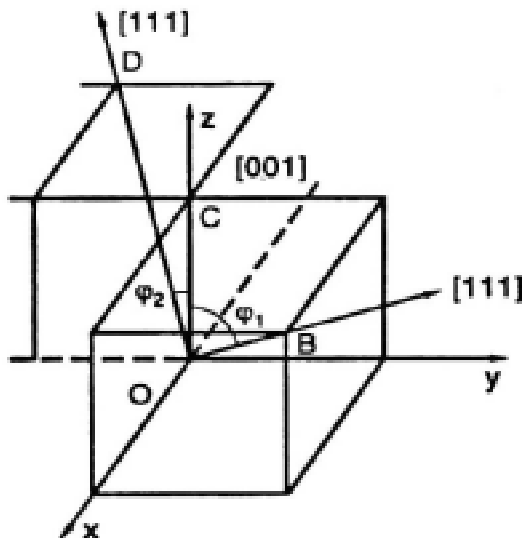
Phương tinh thể:

1.14 Xác định góc giữa phương [111] và [001] [111] và $[\bar{1}\bar{1}1]$ trong mạng lập phương có hằng số mạng a.

$$\cos\varphi_1 = \frac{OC}{OB} = \frac{a}{a\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{3}}{3}$$

φ_1 là góc giữa hai phương [111] $\angle$ (111)

$\varphi_1 = 54{,}75^0$



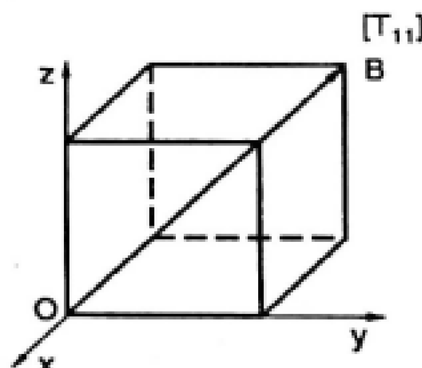
OB phương [111]
OC phương [001]
OD phương $[\bar{1}\bar{1}1]$

$\varphi_1 + \varphi_2$ là góc giữa các phương $[\bar{1}\bar{1}1]$ [111]

$\varphi_1 = \varphi_2$ nên $[\bar{1}\bar{1}1] \angle [111] = 2\varphi_1$

$2\varphi_1 = 109{,}5^0$

1.15 Kim cương có hằng số mạng $a = 0{,}375nm$. Xác định số NT/mm theo phương $[\bar{1}11]$.



Tọa độ B (–111) nên phương $[\bar{1}11]$ là OB

Từ O → B có 2 NT C

Vị trí 1 $(-\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$, 2 nguyên tử ở vị trí O và B (ở đầu và mút của vectơ OB) riêng cho OB chỉ có 1 NT. Mật độ dài theo phương $[\bar{1}11]$ là:

$$\frac{2}{a\sqrt{3}} = \frac{2}{0{,}357 \times \sqrt{3} \times 10^{-6}} = 3{,}2.10^{6}\ \frac{NT}{mm}$$

1.16 a) Xác định mật độ nguyên tử theo phương [110] cho Cu.

b) Xác định chiều dài vectơ lặp lại theo phương [211].

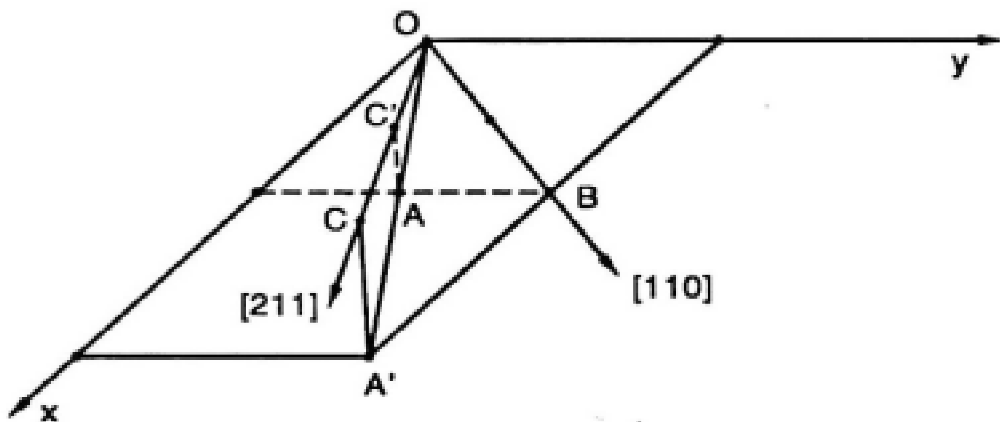
Giải:

$$OB = a\sqrt{2}, \qquad a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$$

$OB = 4r$. Mật độ theo phương [110]

$$\frac{2}{4r} = \frac{2}{4 \times 1{,}278.10^{-7}mm} = 3{,}9.10^{6}\ \frac{NT}{mm}$$

b) Vectơ lặp lại [211] OC là phương [211] vì cấu trúc *fcc* nên O, C', C đều là tâm các nguyên tử cách đều nhau và OC' là chiều dài vectơ lặp lại $\frac{1}{2}OC = OC'$.



$$OC^2 = a^2 + OA^2 = a^2 + 5a^2 = 6a^2$$

$$OC = a\sqrt{6}, \quad OC' = \frac{a}{2}\sqrt{6}$$

$$OC' = \frac{4r}{2\sqrt{2}}\sqrt{6} = 2r\sqrt{3}$$

$$r = 1{,}278\,\mathring{A}$$

Chiều dài vectơ lặp lại 4,43 $\mathring{A}$.

1.17 Xác định đường thẳng đi qua điểm ($\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$) và theo phương [111].

1.18 Xác định tang φ của góc [100] ∠ [211] và [011] ∠ [111].

1.19 a) Xác định khoảng cách lặp lại của NT đồng theo phương [110] và của Fe_α từ tâm ô cơ bản này đến tâm ô cơ bản bên cạnh và gọi tên các phương đó?

Cho $a_{Cu} = 0{,}361nm$, $a_{Fe\,\alpha} = 0{,}285nm$.

b) Xác định khoảng cách lặp lại của đồng và Fe_α theo phương [121].

Chương 2

CẤU TRÚC VẬT LIỆU VÔ CƠ

2.1 KHÁI NIỆM CHUNG VỀ VẬT LIỆU VÔ CƠ

Vật liệu vô cơ là vật liệu mà thành phần của nó chứa các hợp chất vô cơ. Thành phần hóa chứa các loại muối và oxyt vô cơ. Các loại muối và oxyt vô cơ có cấu trúc dạng lý tưởng và không lý tưởng.

Mạng tinh thể thường gặp có cấu trúc lập phương và không lập phương. Các mạng điển hình được nghiên cứu:

- Đó là kim loại, muối và oxyt kim loại có cấu trúc lập phương thể tâm (bcc). Kim loại và muối của nó có cấu trúc lập phương diện tâm (fcc), mạng lập phương dạng kim cương, mạng lập phương dạng CaF_2 và mạng lập phương khác.
- Dạng không lập phương điển hình: đó là dạng 6 phương xếp chặt (hcp) và không xếp chặt các dạng cấu trúc khác nhau của hệ silicat.

2.2 CẤU TRÚC VẬT LIỆU VÔ CƠ THƯỜNG GẶP

2.1.1 Cấu trúc lập phương

Cấu trúc lập phương thường gặp là lập phương thể tâm (bcc) và lập phương diện tâm (fcc).

1- *Lập phương thể tâm* *(Body Centered Cubic – BCC)*

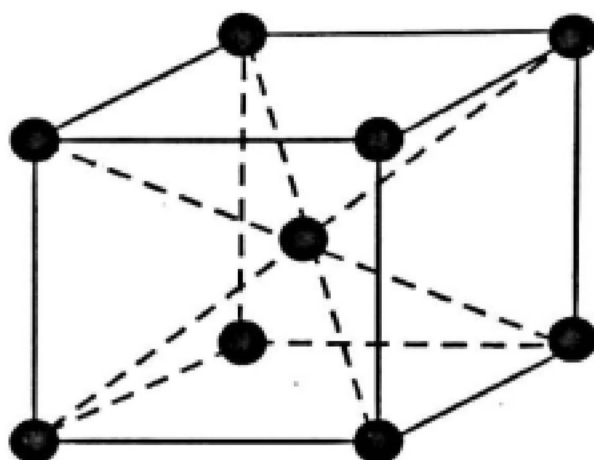
a) Kim loại: Cấu trúc (bcc) được diễn tả ở hình (2.1).

Từ mặt (110) hình 2.1d có thể xác định quan hệ a và R.

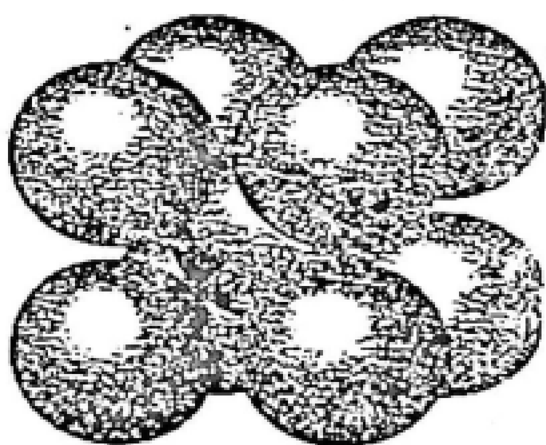
$$a_{bcc} = \frac{4R}{\sqrt{3}} \tag{2.1}$$

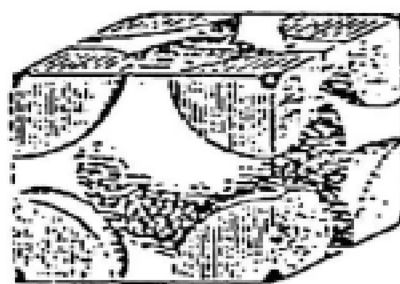
R - bán kính nguyên tử kim loại

a - hằng số mạng.

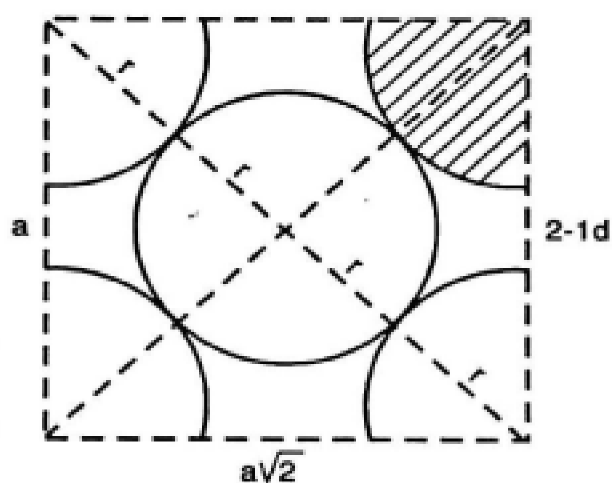


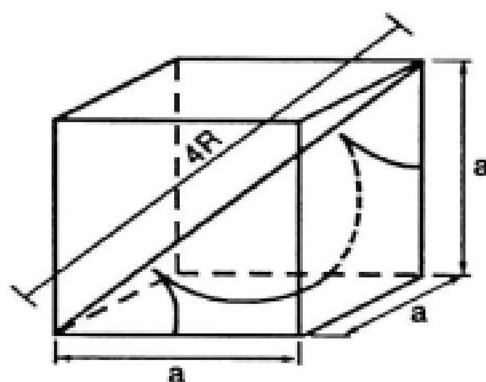
a) Mô hình hình học





b, c) Các quả cầu nằm trong khối lập phương





d, e) Nguyên tử xếp ở đường chéo của khối lập phương

Hình 2.1

Các thông số cần thiết

- Số nguyên tử trong ô: đỉnh: $\frac{1}{8}.8 = 1$

Giữa: 1

Tổng: 2

- Số nguyên tử gần nhất đối với 1 nguyên tử: 8
- Số sắp xếp: k = 8 + 6
- Mật độ thể tích:

$$M_V^{\%} = \frac{\textit{Thể tích nguyên tử}}{\textit{Thể tích ô}}.100 \tag{2.2}$$

$$M_V^{\%} = \frac{2.\frac{4}{3}.\Pi.R^3}{a^3}.100 = 68\%$$

hay mật độ sắp xếp PF (Packing Factor).

$$PF = \frac{2.\frac{4}{3}.\Pi.R^3}{a^3} = 0{,}68$$

- Mật độ sắp xếp ở mặt phẳng dày đặc nhất:

$$M_{S(110)}^{\%} = \frac{\textit{Diện tích nguyên tử chiếm}}{\textit{Diện tích mặt tinh thể}}.100 \tag{2.3}$$

$$M_S^{\%} = \frac{2.\Pi.R^2}{2a^2} = 84\%$$

Các kim loại thuộc hệ bcc là Fe_α, Cr, W, Mo, V.

b- Muối và oxyt vô cơ

Muối vô cơ điển hình là CsCl. Cấu trúc được diễn tả ở hình 2.2. Từ mặt (110) hình 2.2a ta có thể xác định hằng số mạng a từ bán kính anion R^- và bán kính cation r^+.

$$a = \frac{2(R^- + r^+)}{\sqrt{3}} \tag{2.4}$$

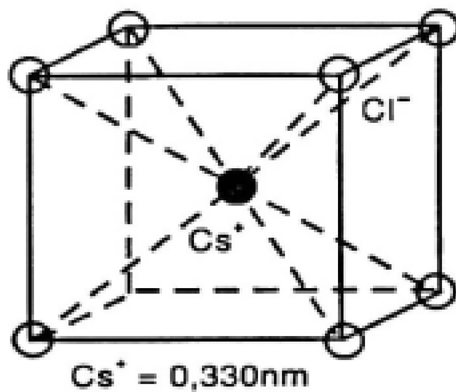
Ô cơ bản có dạng bcc.

- Cl^- nằm ở đỉnh, Cs^+ nằm ở tâm hình 2.2a hay ngược lại.

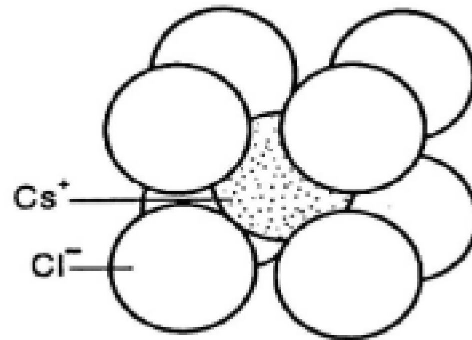
- Số anion trong ô = 1, số cation = 1.

Mô hình hình học được thể hiện trên hình (2.2b).

Các muối cùng kiểu mạng: CsBr, CsI, NH_4Cl, NH_4Br.



a)



b)

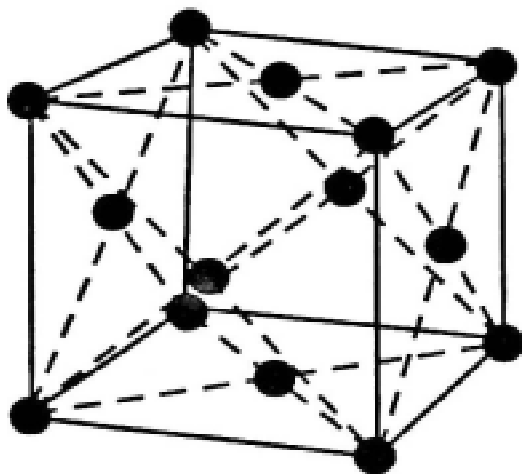
***Hình 2.2** Cấu trúc CsCl*

a) Mô hình hình học; b) Sắp xếp các ion trong ô

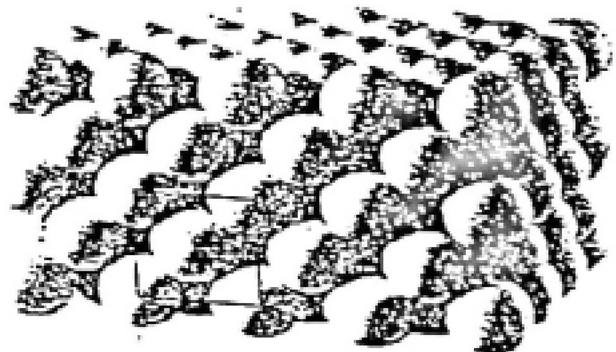
3- Lập phương diện tâm *(face centerad cubic - fcc)*

a) Kim loại

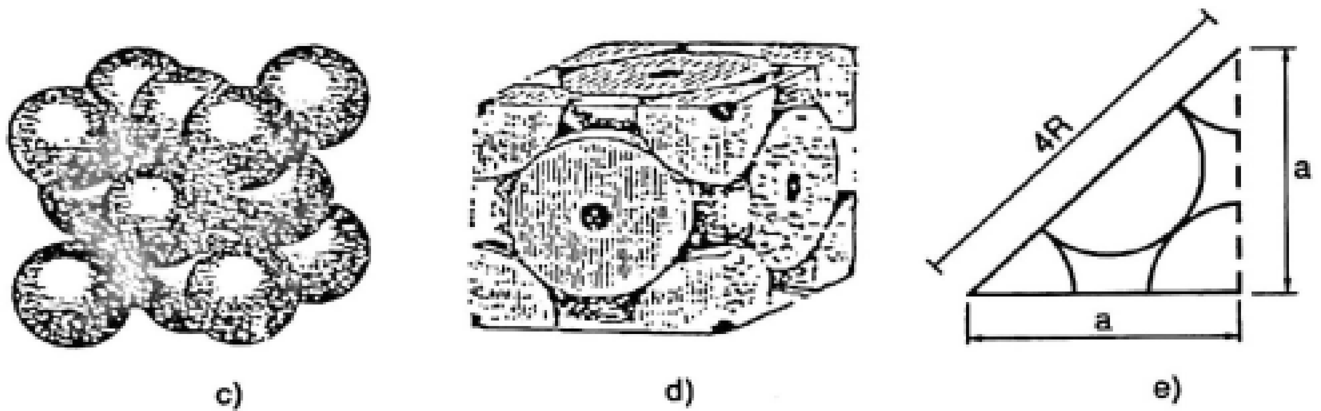
Cấu trúc fcc được diễn tả trên hình 2.3.



a)



b)



Hình 2.3 Cấu trúc lập phương diện tâm (fcc)

a) Mô hình hình học

b) Sự sắp xếp các nguyên tử trong mạng tinh thể

c, d) Ô cơ bản

e) Mặt tinh thể hệ (100)

Từ mặt (100) các nguyên tử tiếp can theo đường chéo ta xác định hằng số mạng a.

Các thông số cần thiết:

- Số nguyên tử trong ô: đỉnh: $\frac{1}{8}.8 = 1$

Mặt: $\frac{1}{2}.6 = 3$

Tổng: 4

- Số nguyên tử gần nhất đối với 1 nguyên tử là 12, K = 12
- Khoảng cách 2 nguyên tử gần nhất: $\frac{a\sqrt{2}}{2}$
- Mật độ nguyên tử sắp xếp ở mặt dày đặc nhất (111)
- Mật độ thể tích $M_V^{\%} = 74\%$ hay $Pf = 0,74$.

Kim loại cùng kiểu mạng: Fe_γ, Cu, Ni, Al, Pb...

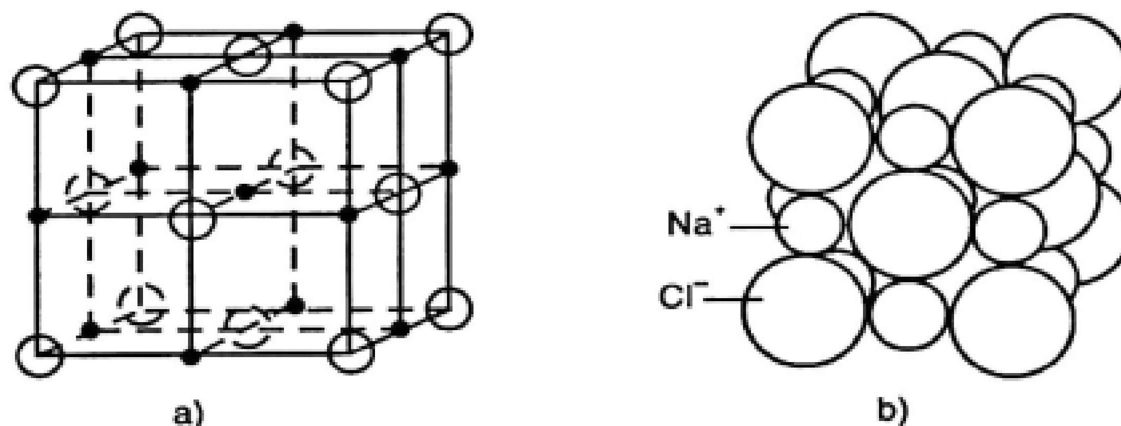
b) Muối và oxyt vô cơ điển hình là NaCl. Cấu trúc được diễn tả ở hình 2.4.

Từ mặt tiếp cận cực đại của các ion mặt (100) ta xác định hằng số mạng của ô cơ bản:

$$a = 2(R + r) \tag{2.5}$$

Ô cơ bản có dạng fcc diễn tả ở hình 2.4:

- Hình a là cấu trúc hình học của NaCl
- Hình b là cách sắp xếp các ion trong ô cơ bản.



***Hình 2.4** Cấu trúc NaCl*

a) Mô hình hình học

b) Cách sắp xếp các ion trong ô cơ bản

Từ hình 2.4b:

- Ion Cl^- nằm ở đỉnh: $\frac{1}{8}.8 = 1$
- Ion Cl^- nằm ở mặt: $\frac{1}{2}.6 = 3$

⇒ Tổng số anion: 4

- Ion Na^+ nằm ở cạnh: $\frac{1}{4}.12 = 3$
- Ion Na^+ nằm ở giữa: 1

⇒ Tổng số cation: 4

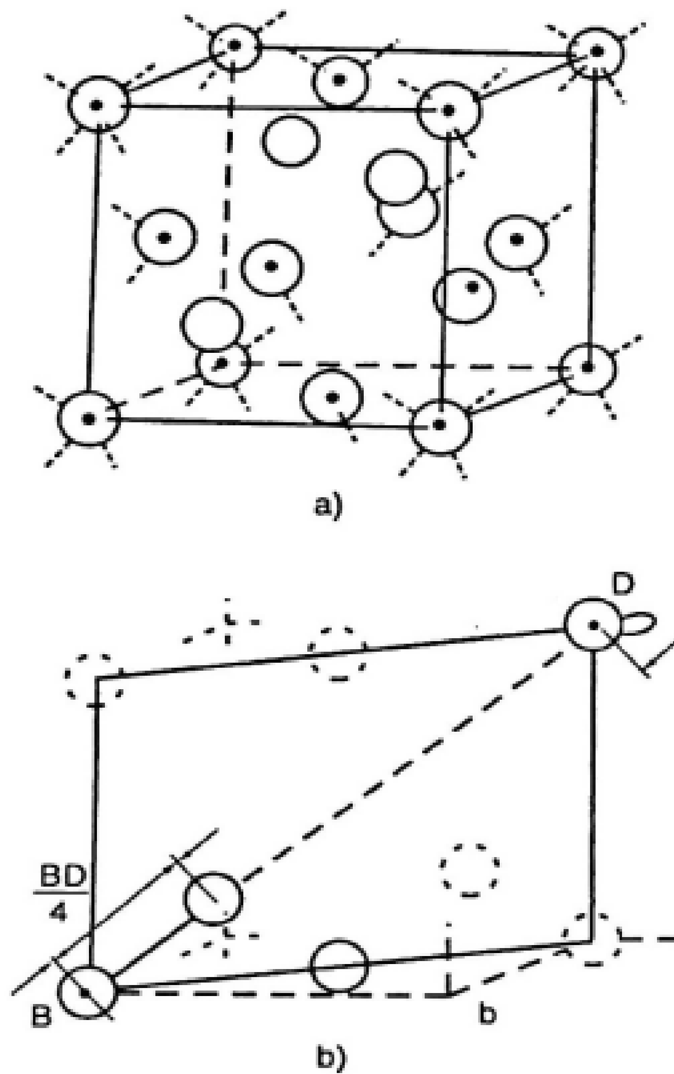
Như vậy, trong ô cơ bản có 4 phân tử NaCl.

Các muối và oxyt có cung kiểu mạng với NaCl: KX, NaX, LiX (X: Cl^-, F^-, Br^-, I^-), AgCl.

Các oxyt của kim loại: Mg, Ca, Sr, Ba, Ad, Mn, Ni.

4- Các dạng lập phương khác

a) Kim cương: Kim cương là dạng thù hình của C



Hình 2.5

a) Cấu trúc kim cương; b) Mặt (110)

Hình 2.5a cấu trúc dạng lập phương

- Số C nằm ở đỉnh là $\frac{1}{8}.8 = 1$

- Số C nằm ở mặt là $\frac{1}{2}.6 = 3$

- Số C nằm ở trong ô là 4

$\Rightarrow$ Tổng: 8

Hình 2.5b sắp xếp các nguyên tử C ở mặt (110)

$$\overline{BD} = a\sqrt{3}, \quad d_{C-C} = \frac{BD}{4}$$

$$BD = 4d_{C-C} = a\sqrt{3}$$

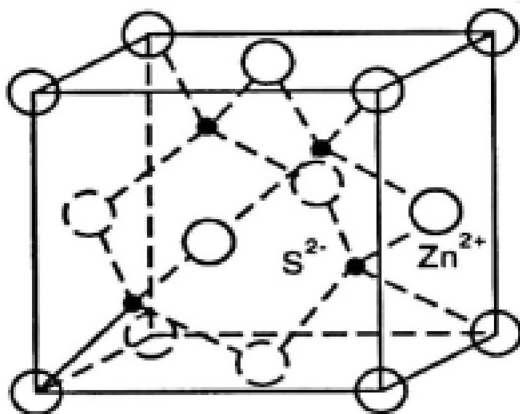
$$a = \frac{4d_{C-C}}{\sqrt{3}} \qquad (2.6)$$

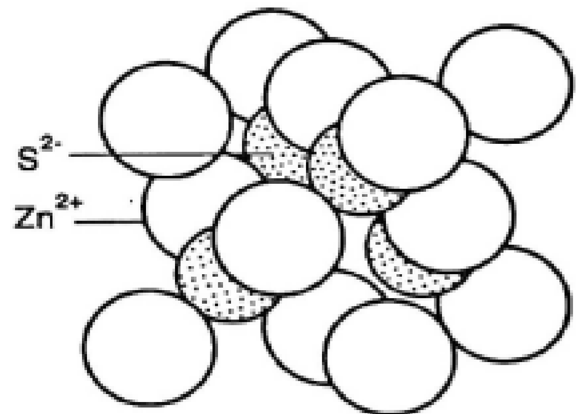
Nếu $d_{C-C} = 0{,}154nm$

thì $a = \dfrac{4 \times 0{,}154}{\sqrt{3}} = 0{,}356nm$

Kim loại có cấu trúc giống kim cương là Si, Ge...

b) Cấu trúc ZnS lập phương





Hình 2.7 *Cấu trúc ZnS lập phương sphalerite*

a) Mô hình hình học

Ion Zn^{2+} nằm ở đỉnh: $\frac{1}{8}.8 = 1$

Ion Zn^{2+} nằm ở mặt: $\frac{1}{2}.6 = 3$

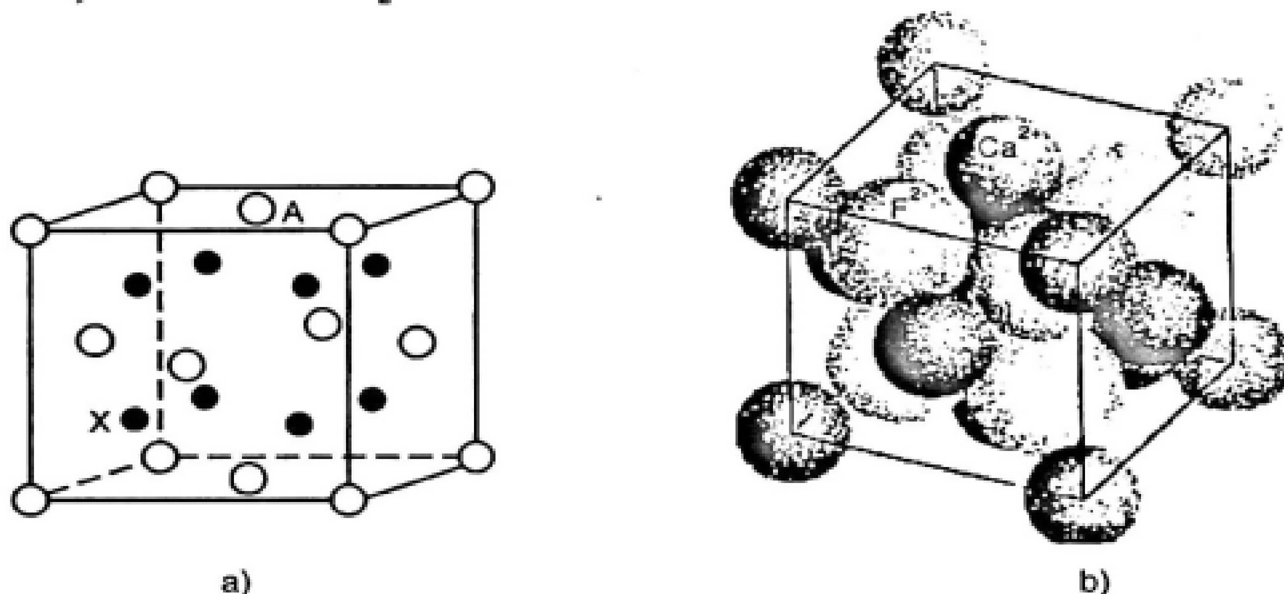
Tổng cation: 4

Ion S^{2-} nằm bên trong: 4

b) Sắp xếp các ion

Các muối cùng kiểu mạng: CuCl, CuF, CuI

c) Cấu trúc CaF_2



***Hình 2.8** Cấu trúc CaF_2*

a) Mô hình hình học

A là quả cầu của Ca^{2+}

X là quả cầu của F^-

Số ion Ca^{2+} ở đỉnh là $\frac{1}{8}.8 = 1$

Số ion Ca^{2+} ở mặt là $\frac{1}{2}.6 = 3$

Tổng: 4

Số anion F^- nằm ở tâm 8

b) Sắp xếp các ion trong ô cơ bản

Các muối và oxit có cùng kiểu mạng:

- $M'F_2$, $M''O_2$ M': Ba, Cd, Sr; M": Ce, Zr, Hf, Th

- K_2O, Li_2S, Na_2O, Cu_2O

2.2.2 Cấu trúc không lập phương

1- Cấu trúc sáu phương xếp chặt: Hexagonal close paked (hcp)

a- Kim loại $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$, $c/a = 1{,}633$

Số lượng nguyên tử trong ô:

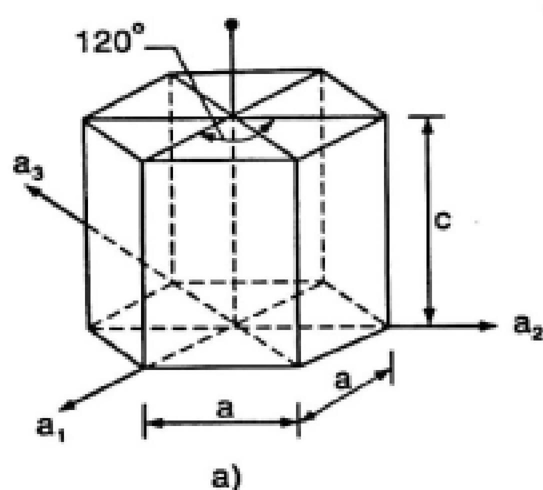
Đỉnh: $\frac{1}{6}.12 = 2$

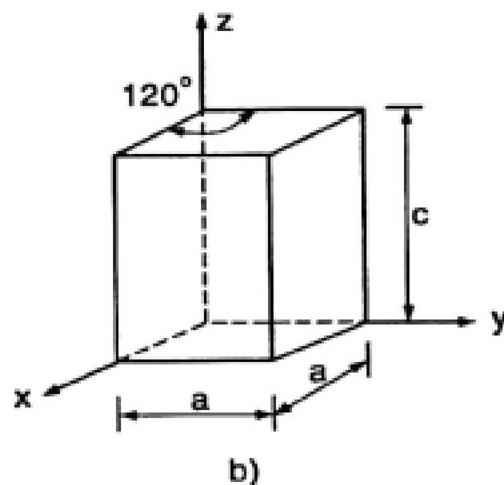
Mặt: $\frac{1}{2}.2 = 1$

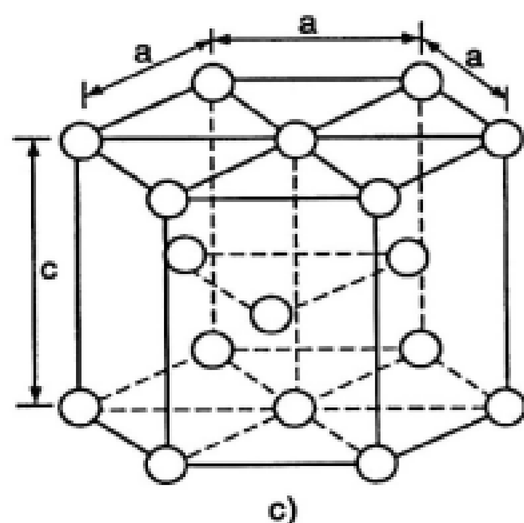
Giữa: 3

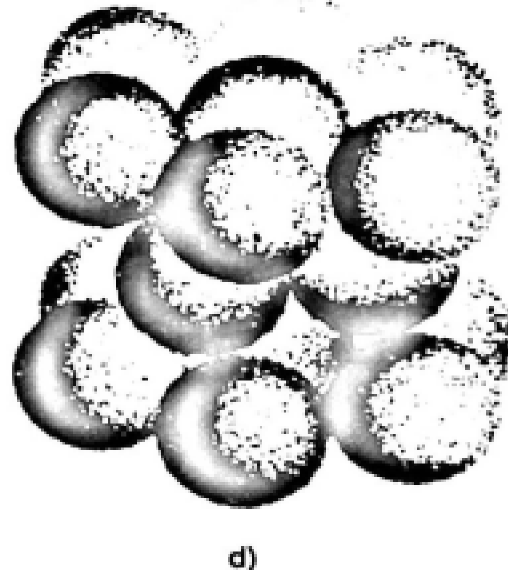
Tổng: 6

Số phối trí $CN = 12$, $M_V^{\%} = 74$ hay $Pf = 0,74$









Hình 2.9 *Cấu trúc kiểu sáu phương xếp chặt*

a) Ô cơ bản sáu phương

b) Cấu trúc bốn phương a ≠ c, $\alpha = \beta = 90^o$, $\gamma = 120^o$

$V_a = 3V_b$

c) Mô hình hình học của cấu trúc 6 phương

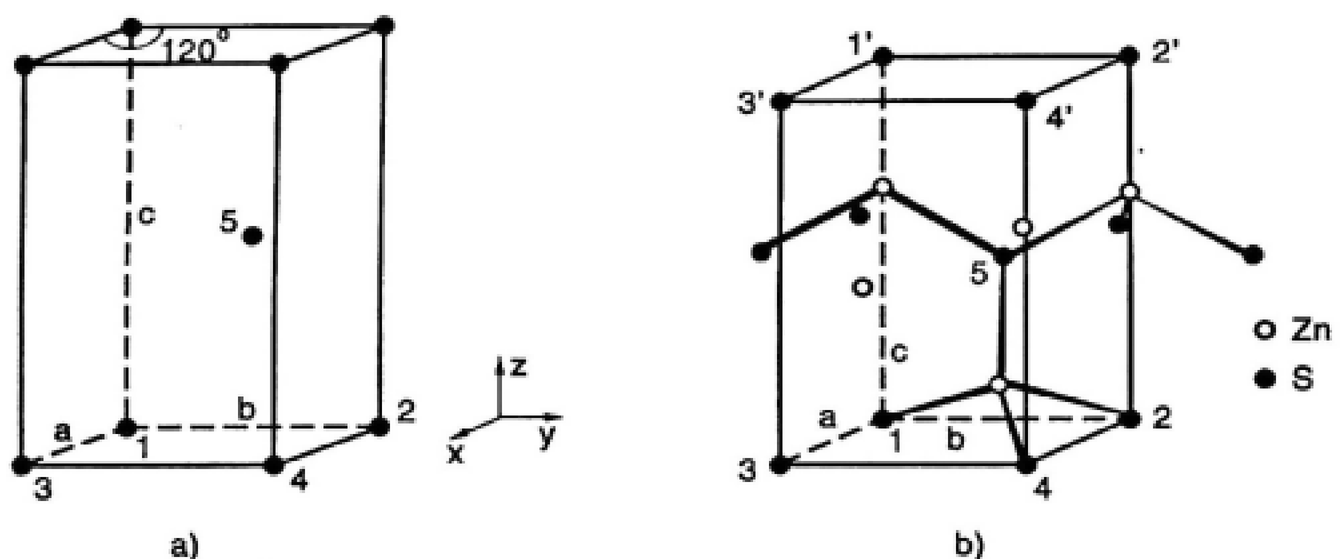
d) Sắp xếp các nguyên tử trong ô

b- Các hợp chất vô cơ

Có nhiều hợp chất vô cơ có cấu trúc 6 phương

Chất	a_{A^0}	C_{A^0}	$\frac{c}{a}$
ZnO	3,2495	5,2069	1,602
ZnS	3,811	6,234	1,636
MnS	3,976	6,432	1,618
AgI	4,580	7,494	1,636

Vị trí sắp xếp của anion xếp bình thường trong ô cơ bản. Hình 2.10a: 1 2 3 4 là vị trí anion trong hệ orthorhobic $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$.



Hình 2.10

a) Vị trí 5 là của anion ở giữa

b) Cấu trúc hệ 6 phương

Cấu trúc ZnS dạng Wuatzite hình 2.10b:

Giữa các S^{2-} ở vị trí 1 2 4 và 5 có một lớp Zn^{2+} hay Zn^{2+} nằm trên S ở vị trí 1 2 4.

Còn một lớp Zn^{2+} nữa nằm dưới 1' 3' 4' và tất nhiên trên S số 5. như vậy trong ô cơ bản có:

S^{2-} nằm ở đỉnh (2 3 4 2' 3' 4'):

$$\frac{1}{6}.12 = 2$$

S^{2-} nằm ở giữa (5): 3

S^{2-} nằm ở mặt (1' 1): $\frac{1}{2}.2 = 1$

Tổng S^{2-}: 6

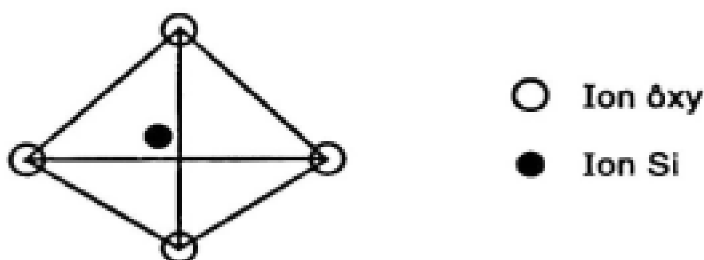
Zn^{2+} ở lớp trên là 3

Zn^{2+} ở lớp dưới là 3

Tổng cation 6

2- *Cấu trúc vật liệu Silicát*

Nhiều vật liệu Silicát chứa SiO_2, đơn vị cấu trúc của Silicát là SiO_4 có hình tứ diện 4 ion oxy nằm ở đỉnh của tứ diện còn Si nằm ở tâm.



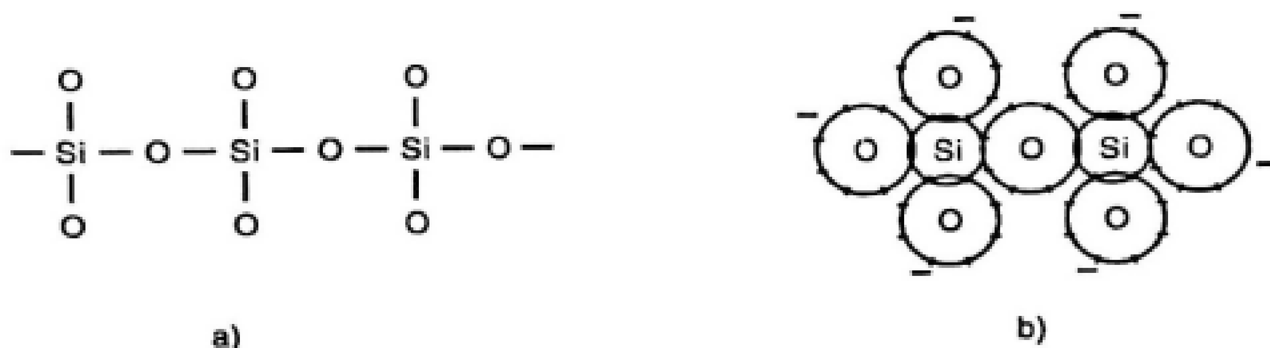
Hình 2.11

Liên kết trong mạng Silicát vừa liên kết ion vừa liên kết cộng hóa trị. Mỗi ion oxy thừa 1 điện tử và liên kết với Silic khác hình thành mạng Silicát mà mỗi ion oxy là một cầu nối.

Như vậy, cấu trúc không gian của Silicát phụ thuộc vào cầu nối này, (H.2.11a).

Các quả cầu oxy trong hệ Silicát tùy theo cách nối khác nhau, ta có mạng Silicát lý tưởng (H.2.11b).

Các nhóm cơ sở khác nhau và liên kết khác nhau cho ta cấu trúc Silicát rất đa dạng về cấu trúc và cũng rất khác nhau về tính chất.



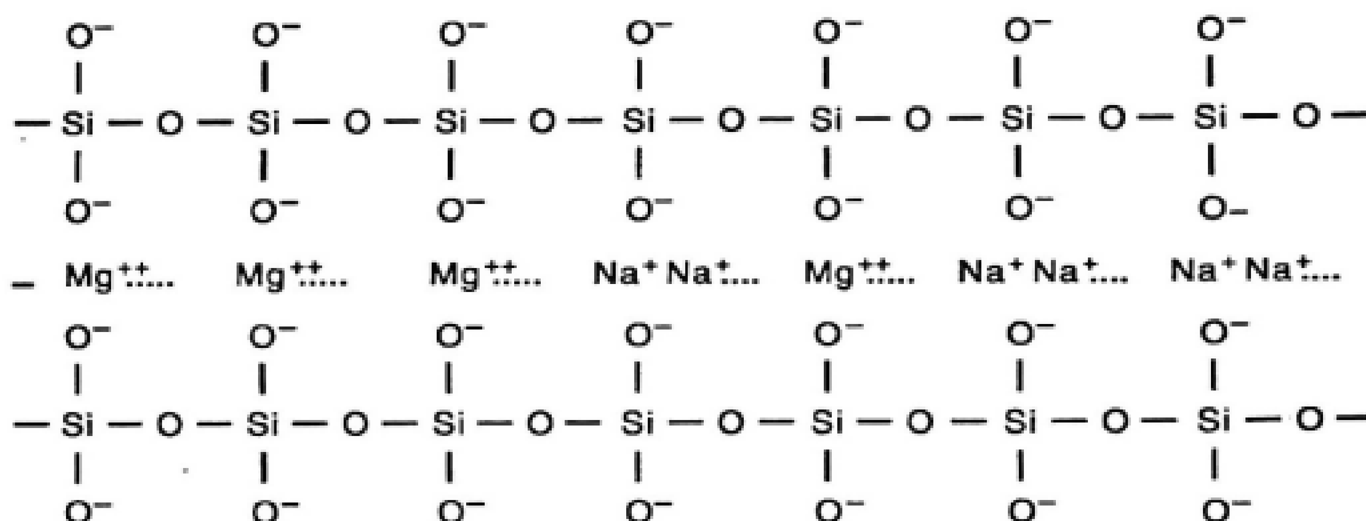
Hình 2.12 Biểu diễn cấu trúc lý tưởng theo hình phẳng

a) Cấu trúc hình phẳng của hệ Silicát

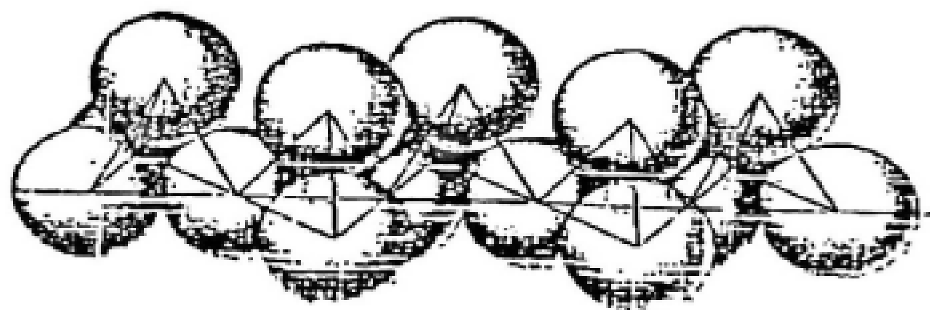
b) Sự liên kết trong mạch hệ Silicát

Trong thực tế không theo dạng lý tưởng vì có một số oxy không tham gia vào liên kết trong tứ diện (– Si – O – Si –) mà tham gia liên kết với cation nào đó trong phụ gia.

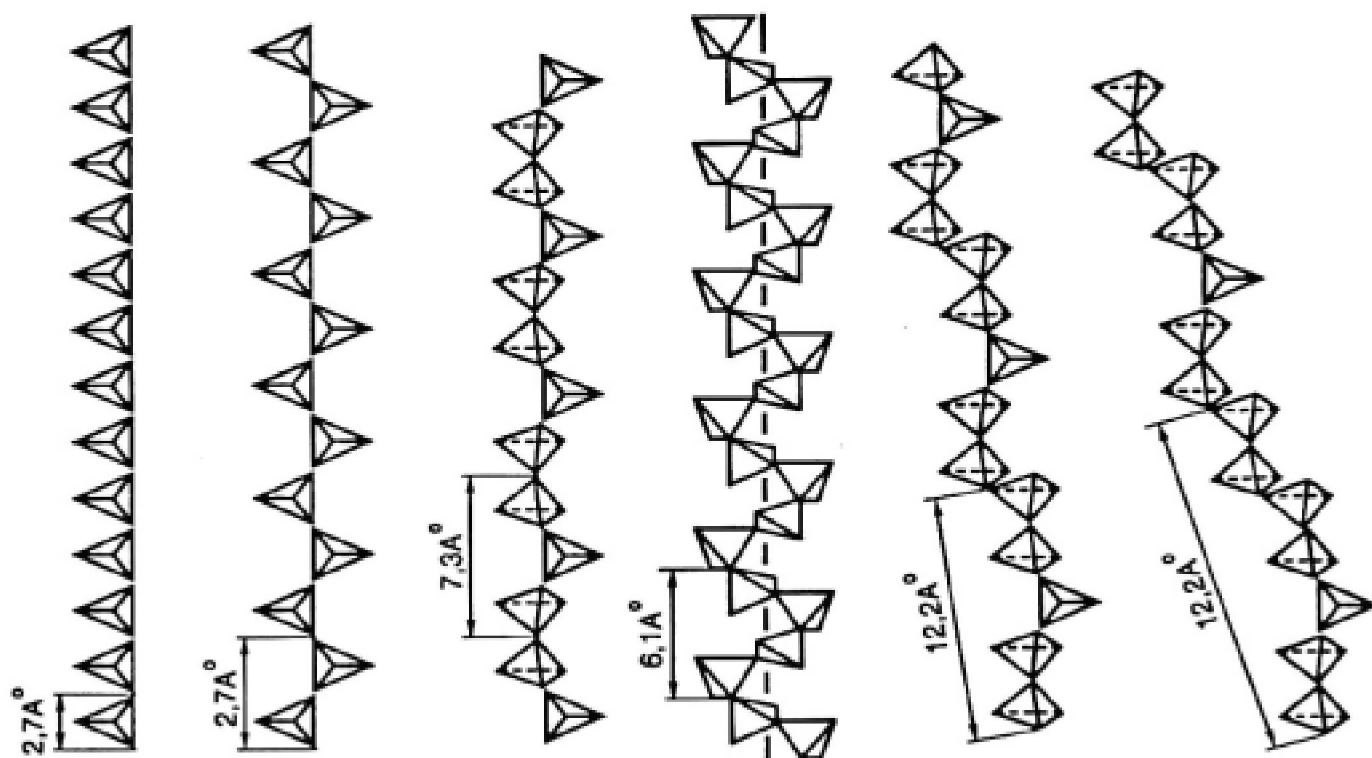
Ví dụ: Ion Mg^{2+} hay Na^{+} trong hỗn hợp.



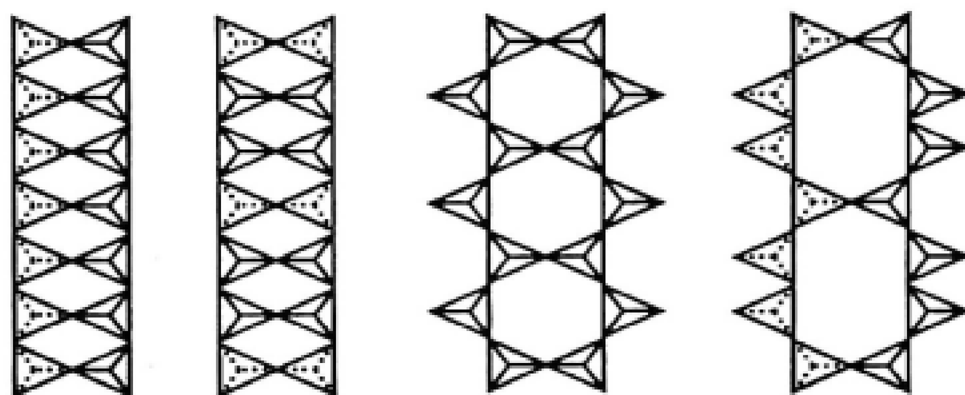
Hình 2.13 Các ion Mg^{2+} hay Na^{+} liên kết với 2 mạch Silicát



a) Hệ đơn giản



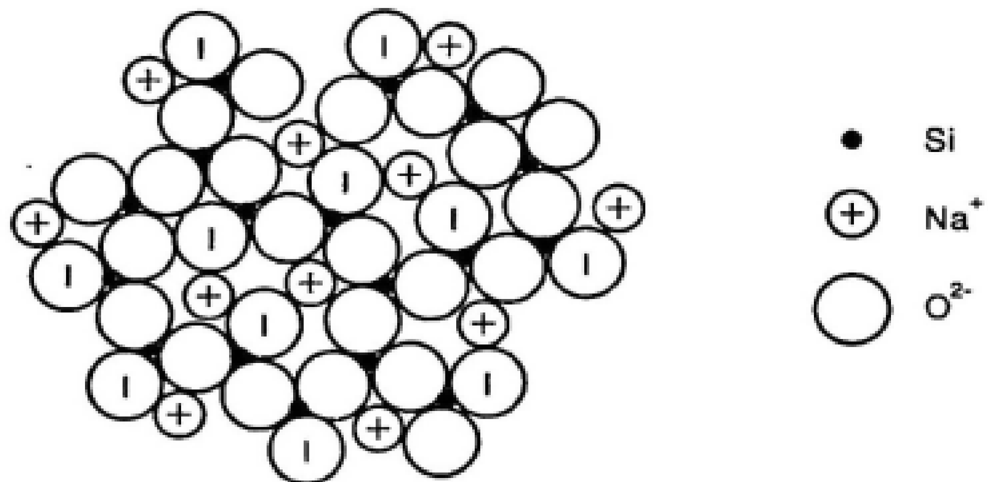
b) Hệ đơn giản



c) Hệ phức tạp

Hình 2.14 *Cấu trúc Silicát*

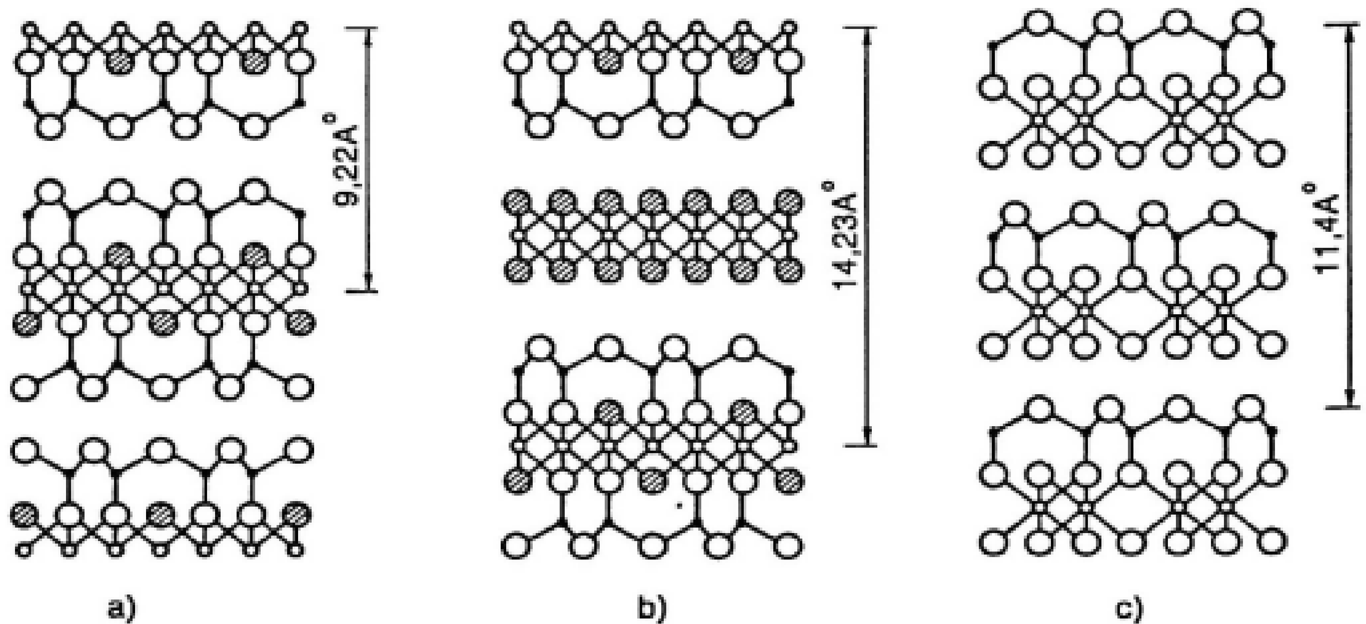
Trong thực tế, thủy tinh thường là hỗn hợp giữa SiO_2 và xôđa (Na_2CO_3), người ta gọi là thủy tinh xôđa thể hiện ở hình 2.15.



Hình 2.15 *Cấu trúc của thủy tinh xôđa*

Cấu trúc khoáng Kaolinic:

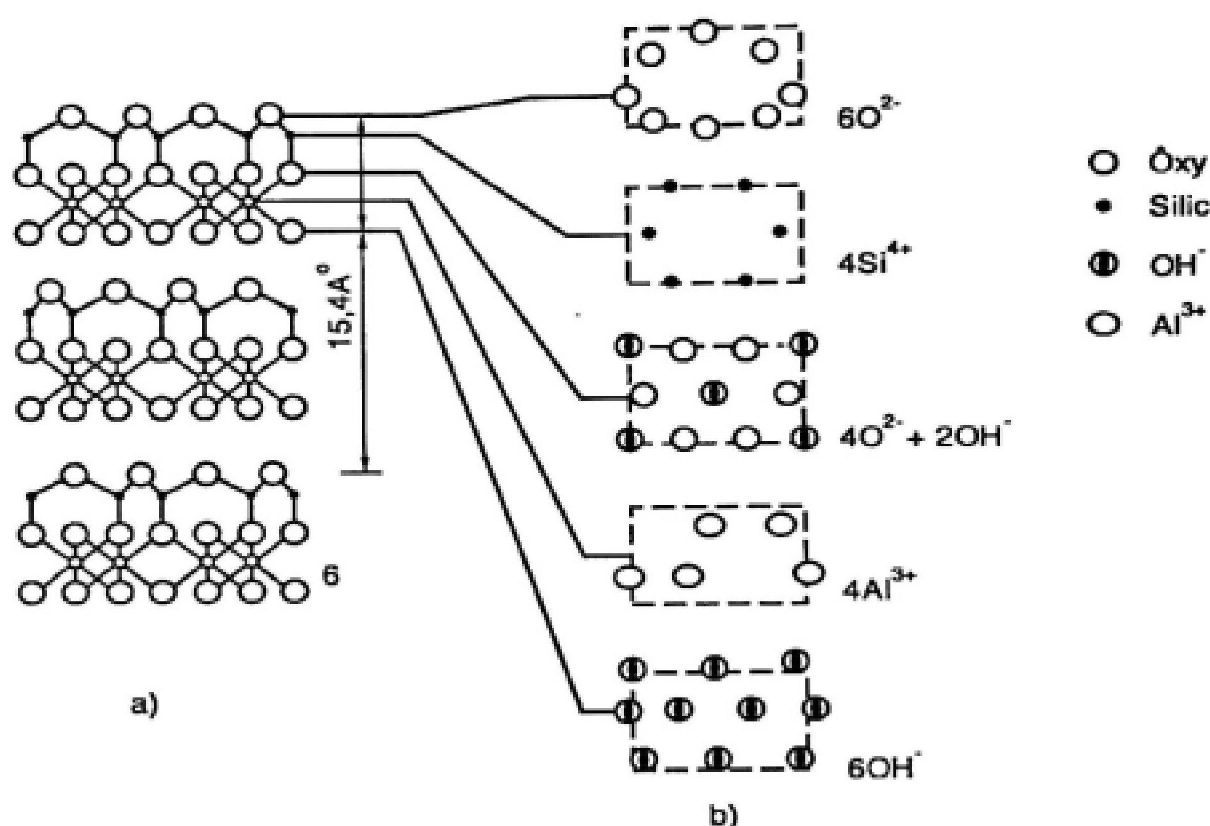
Khoáng kaolinic có chứa SiO_2, Al_2O_3 và H_2O. Công thức hóa học có dạng: $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ hay $2Al_2O_34SiO_2.4H_2O$. Cấu trúc khoáng Silicát thể hiện trên hình 2.16.



Hình 2.16 *Cấu trúc khoáng Silicát*

a) Talc; b) Chlorit; c) Kaolinic

Các ion được xếp thành lớp theo quy luật và lặp lại. Từ hình 2.16c: Cấu tạo Kaolinic theo chiều dọc. Hình 2.17a và cắt ở các lớp 2.17b.



***Hình 2.17** Kaolinic*

a) Cấu trúc theo chiều dọc; b) Cấu trúc các lớp

3- Các dạng cấu trúc khác

a- Cấu trúc ABX_3: $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$

Trong các hợp chất vô cơ cũng có hợp chất cấu tạo gần như lập phương $CaTiO_3$ và $BaTiO_3$ có cấu trúc như nhau. Song $CaTiO_3$ có dạng lập phương và $BaTiO_3$ có cấu tạo không lập phương.

Hình 2.18 là cấu trúc $CaTiO_3$. Ô cơ bản có thể theo hình a hay b. Chúng y như nhau được lặp lại.

Từ hình 2.18a, ta thấy: Ca^{2+} nằm ở đỉnh: $\frac{1}{8}.8 = 1$

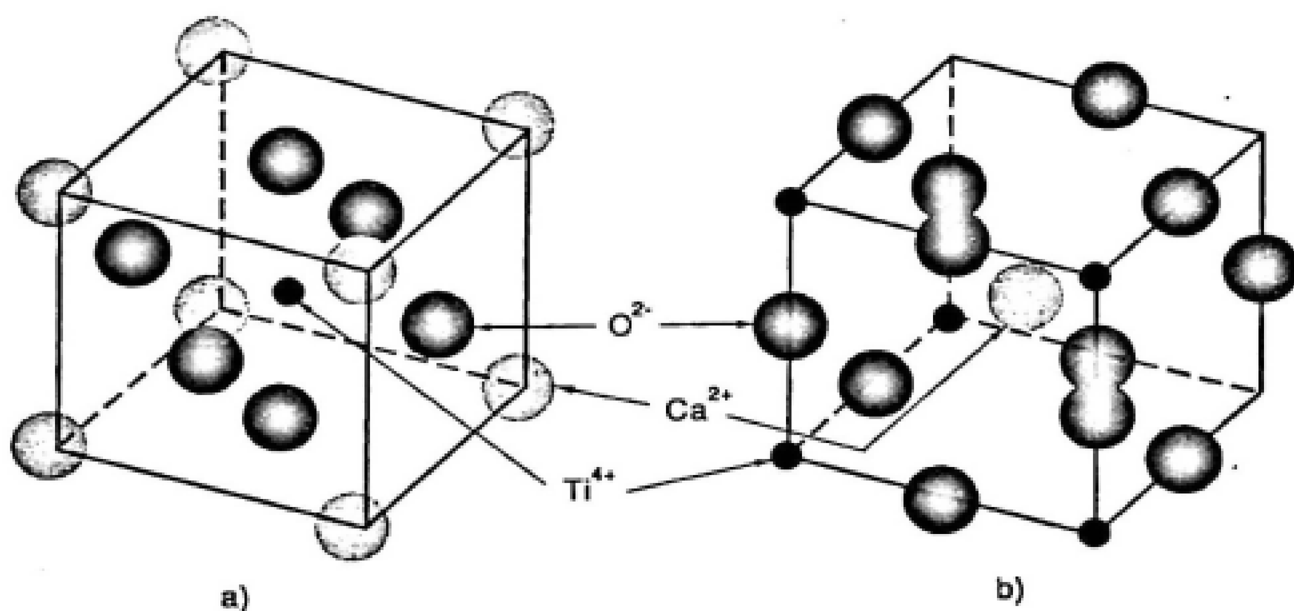
O^{2-} nằm ở mặt: $\frac{1}{2}.6 = 3$

Ti^{4+} nằm ở tâm: 2

Từ hình 2.18b, ta thấy: Ti^{4+} nằm ở đỉnh: $\frac{1}{8}.8 = 1$

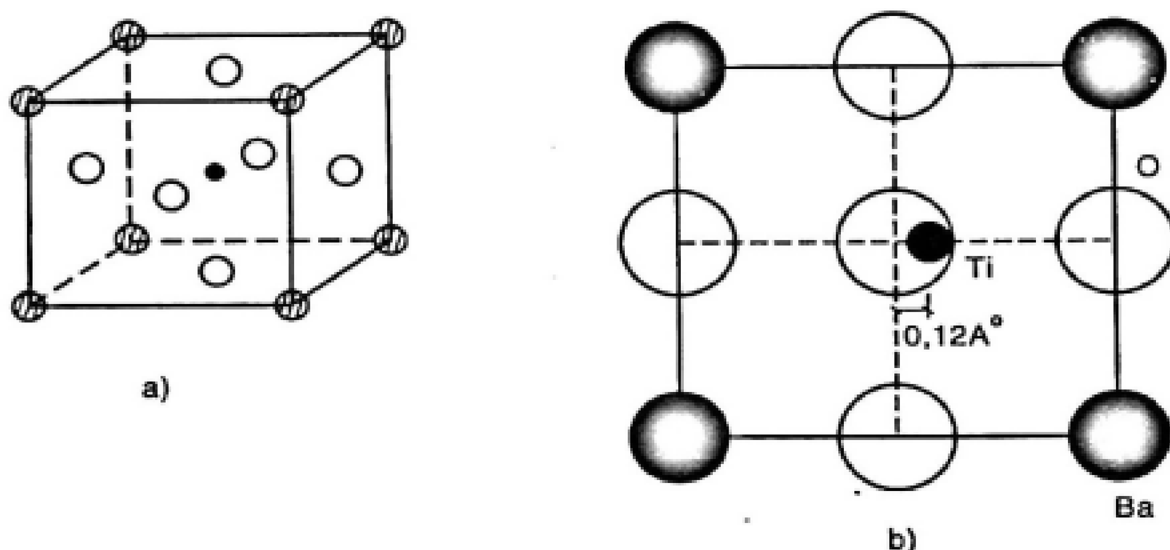
O^{2-} nằm ở cạnh: $\frac{1}{4}.12 = 3$

Ca^{2+} nằm ở giữa: 1



Hình 2.18 Cấu trúc $CaTiO_3$

$BaTiO_3$ cấu trúc giống $CaTiO_3$, nhưng người ta không cho là lập phương coi như là Tetrgonal $\alpha = \beta = \gamma = 90^o$ nhưng $a = b = 0{,}398nm$ và $c = 0{,}403nm$. Nó có cấu trúc đặc biệt nên ta sẽ nhắc lại ở chương 4 (tính chất điện môi của vật liệu).



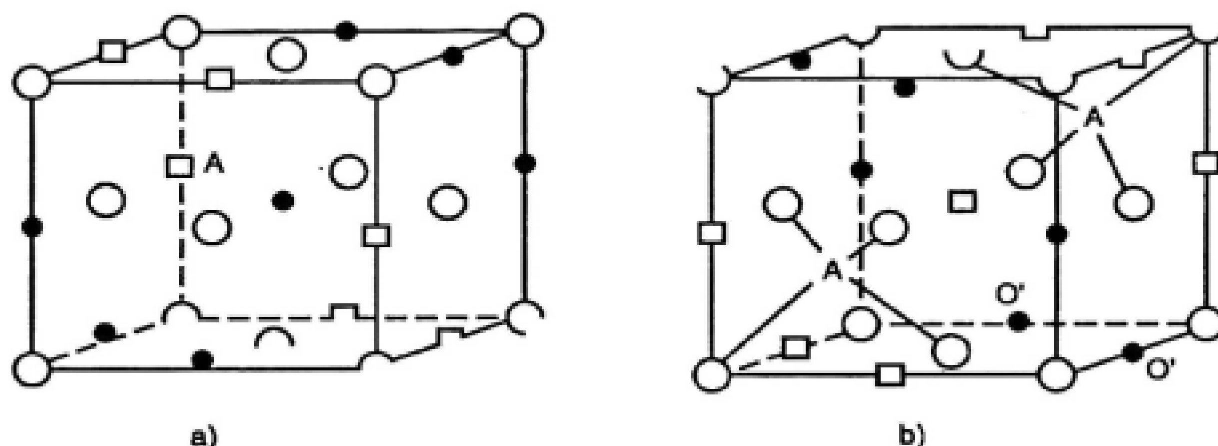
Hình 2.19 Cấu trúc $BaTiO_3$

a) Mô hình hình học; b) Hình chiếu

b- Cấu trúc Spinel: AB_2O_4

Một số oxyt từ quan trọng có cấu trúc Spinel. Các hợp chất $MgAl_2O_4$ có cấu trúc Spinel. Cấu trúc lớp theo dạng ccp, oxyt của Mg^{2+} và Al^{3+} trong tetrahedral và octahedral có các hóa trị cation AB có thể:

2, 3	trong hợp chất	$MgAl_2O_4$
2, 4		Mg_2TiO_4
1, 3, 4		$LiAlTiO_4$
1, 3		$Li_{0,5}Al_{2,5}O_4$
1, 2, 5		$LiNiVO_4$
1, 6		Na_2WO_4



Hình 2.20 *Cấu trúc một phần của Spinel*

a) Vị trí chiếm giữ và vị trí trống ở vị trí octa

b) Vị trí trống và vị trí chiếm giữ ở vị trí octa và vị trí tetra A

Hình 2.20a là một phần của ô cơ bản.

$(AB_2O_4).8$ hình thành 1 ô cơ bản.

Ta có thể viết: $(MgAl_2O_4).8$

trong đó Mg^{2+} ở vị trí tetra, Al^{3+} ở vị trí octa.

Tổng quát: AB_2O_4

$(A)^{tetra}.(B)^{ota}.O_4$: Cấu trúc chuẩn

$(B)^{tetra}.(A, B)^{ota}.O_4$: Cấu trúc ngược

$(B_{0,67}.A_{0,33})^{tetra}.(A_{0,67}.B_{1,33})^{ota}.O_4$: Cấu trúc hỗn hợp.

Hợp chất: $(RFe_2O_4).8$

Fe^{3+} còn R^{2+} là các chất Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}.

Như vậy, trong hợp chất cấu trúc Spinel có thể là:

$(Fe^{3+})_{tetra} (Zn^{2+}, Fe^{3+})_{octa}.O_4$

Từ cấu trúc chuẩn $(AB_2O_4).8$ và từ hình 2.20 chỉ ra:

- Số ion O^{2-} trong ô nhỏ là hình 2.20a, b:

Ở đỉnh: $\frac{1}{8}.8 = 1$

Ở mặt: $\frac{1}{2}.6 = 3$

Tổng: 4

Tổng số ion O^{2-} trong ô cơ bản là: $4 \times 8 = 32$

- Số cation A ở vị trí tetra: từ hình 2.20b: có 2 vị trí tetra/ô: (4 ô có vị trí tetra). Tổng vị trí tetra là: $2 \times 4 = 8$

- Số cation B ở vị trí octa:

Trên hình 2.20b có 6 vị trí octa chiếm chỗ ở cạnh:

$1/4 \times 6 \times 4 = 6$

Trên hình 2.20a có 6 vị trí octa chiếm chỗ ở cạnh:

$1/4 \times 6 \times 4 = 6$

Có 1 vị trí nằm trong ô: $1 \times 4 = 4$.

Tổng vị trí octa: 16

Số cation trong ô phù hợp với công thức nên trong ô cơ bản có:



8A 16B $32O^{2-}$

2.3 SỰ MẤT TRẬT TỰ TRONG MẠNG TINH THỂ

1- Khái niệm về mất trật tự

Mạng tinh thể lý tưởng của MX (M là cation kim loại hóa trị +1 và X là anion hóa trị -1). Trong mạng không gian hai chiều MX:

M	X	M	X	M	X
X	M	X	M	X	M
M	X	M	X	M	X
X	M	X	M	X	M

Trong mạng MX thực tế thì tồn tại sự mất trật tự:

M	[M]	M	X	M	X
X	M	X	(X)	X	M
M	○	M	X	□	X
		M_i			X_i
X	M	X	M	X	M
M	X	M	Y	M	X
X	L	X	M	X	M

Các ký hiệu và điện tích:

M là nguyên tử M nằm đúng vị trí M: M_M

M_i là nguyên tử M nằm ở vị trí xen kẽ: $M_i^{\bullet}$

X là nguyên tử X nằm đúng vị trí X: X_X

X_i là nguyên tử X nằm ở vị trí xen kẽ: X_i'

□ Khuyết vị trí M: V_M'

○ Khuyết vị trí X: $V_X^{\bullet}$

[M] M nằm vị trí của X: $M_X^{\bullet\bullet}$

(X) X nằm vị trí của M: X_M''

L nguyên tử kim loại hóa trị +2 nằm ở vị trí M: $L_M^{\bullet}$

Y nguyên tử á kim hóa trị -2 nằm ở vị trí X: Y_X'

Dương 1 "•" dương 2 "••"

Âm 1 " ' " âm 2 " '' "

Nhưng nguyên tắc cần phải đảm bảo khi diễn tả một hợp chất vô cơ dạng tinh thể:

- Phải đảm bảo về kiểu mạng, đảm bảo tỷ lệ nút cation - anion trong tinh thể.

Ví dụ: NaCl Số nút cation/số nút anion: $Na^+/Cl^- = 1/1$

CaF_2 Số nút cation/số nút anion: $Ca^{2+}/F^- = 1/2$

- Phải trung hòa về điện: $\sum$ điện tích dương = $\sum$ điện tích âm
- Bảo tồn vật chất nghĩa là tuân theo quy luật của phản ứng hóa học.

Ví dụ: Mạng NaCl có phụ gia $CaCl_2$ tham gia vào mạng NaCl. Kiểu mạng là NaCl.

Khi $CaCl_2$ vào trong mạng NaCl nếu Ca^{2+} thay chỗ cho $Na^•$ thì:



$$CaCl_2 \rightarrow Ca^{\bullet}_{Na} + 2Cl_{Cl} + V'_{Na} \qquad (2.7)$$

$Ca^{\bullet}_{Na}$ vị trí Na được thay thế bằng Ca có hóa trị +2

$2Cl_{Cl}$ 2 vị trí Clo được xếp vào đúng vị trí của nó.

V'_{Na} vị trí trống của Na.

2- Các dạng mất trật tự thường gặp

- Sự mất trật tự của Frenkel của MX

Cho cation:



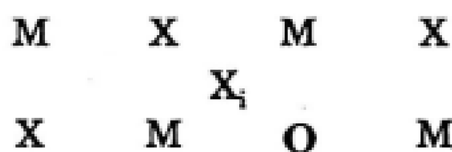
M chuyển vào vị trí xen kẽ để lại 1 nút trống cation ta có cân bằng:



$$M_i^{\bullet} + V'_M \rightleftharpoons 0$$

Ví dụ: $CaF_2 \rightleftharpoons F_i' + V_i^{\bullet}$

Cho anion:

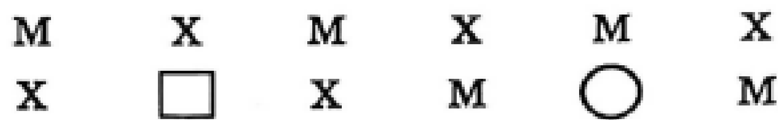


X chuyển vào vị trí xen kẽ để lại 1 vị trí trống của X, có cân bằng sau:



$$V_X^{\bullet} + X_i' \rightleftharpoons 0 \qquad (2.9)$$

- Sự mất trật tự kiểu Schottky:



Khi xuất hiện vị trí trống M thì xuất hiện vị trí trống X. Có cân bằng sau:



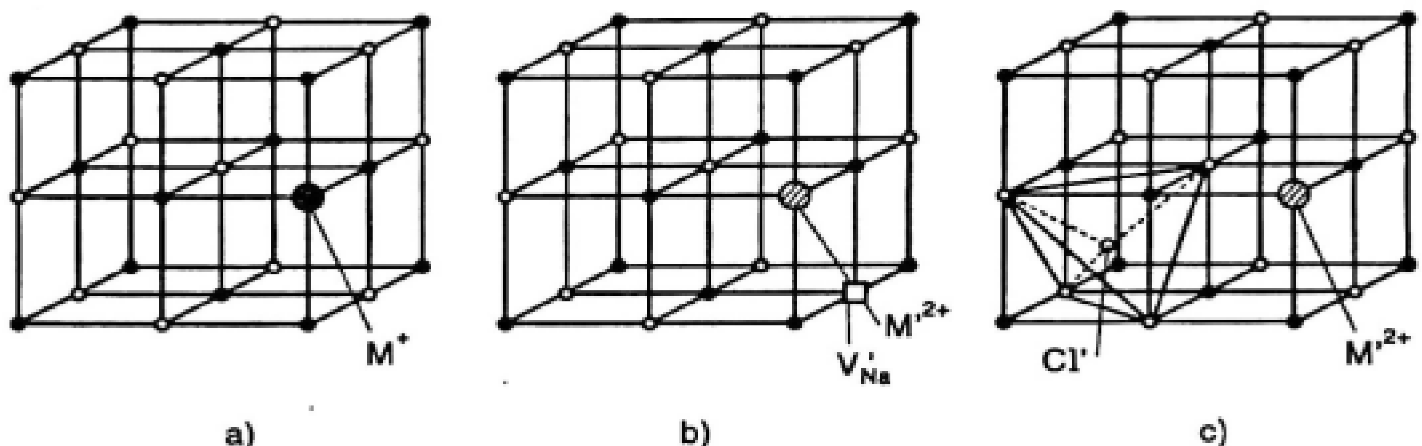
$$V_X^{\cdot} + V_M^{'} \rightleftharpoons 0 \qquad (2.10)$$



Ví dụ: $NaCl \rightleftharpoons V_{Na}^{'} + V_{Cl}^{\cdot}$

3- Sự mất trật tự khi có phụ gia

- Nếu phụ gia cation M' có hóa trị như M trong hợp chất XM thì các tính chất của M'X thay đổi không nhiều so với MX.



***Hình 2.21** Cấu trúc NaCl khi có phụ gia*

a) M': kim loại hóa trị 1

b) M': kim loại hóa trị 2 tạo nút trống $V_{Na}^{'}$

c) M': kim loại hóa trị 2 xen kẽ anion $Cl_i^{'}$

Nếu phụ gia cation M' có hóa trị lớn hơn M có thể xảy ra theo cơ chế:

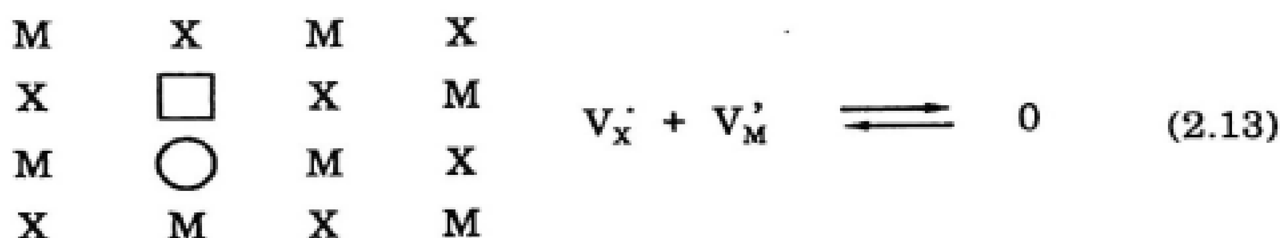


$$CaCl_2 \longrightarrow Ca_{Na}^{\cdot} + Cl_{Cl} + V_{Na}^{'} \qquad (2.11)$$

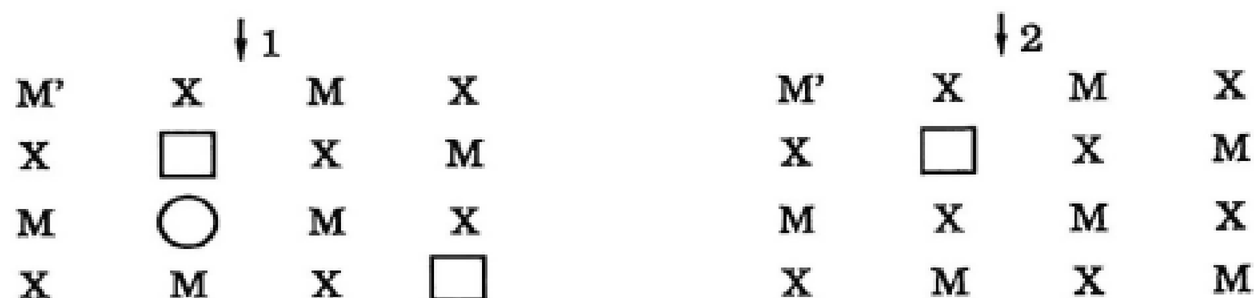


$$CaCl_2 \longrightarrow Ca_{Na}^{\cdot} + Cl_i^{'} + Cl_{Cl} \qquad (2.12)$$

MX tồn tại mất trật tự kiểu Schottky khi phụ gia có cation khác nhau cùng anion $M'X_2$:



Khi phụ gia M'X, M' có hóa trị +2 có thể có 2 hiệu ứng khác nhau:



Ví dụ: M': Ca trong hợp chất $CaCl_2$

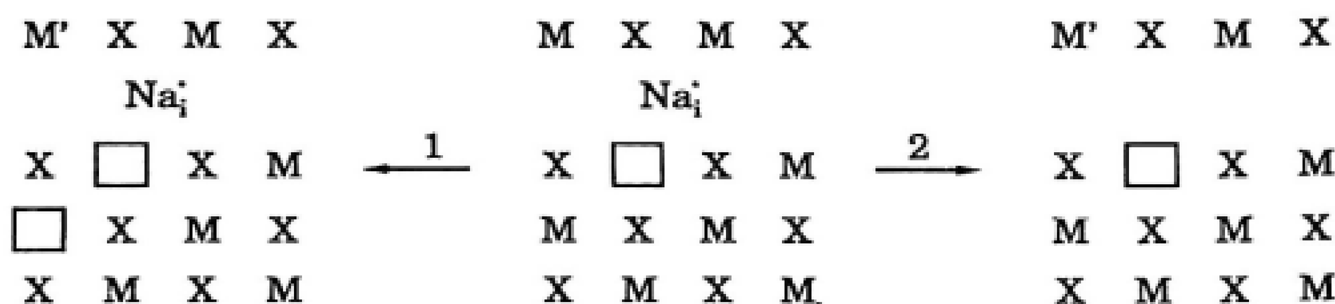
Hiệu ứng 1: So với mạng nguyên chất thì tăng số khuyết tật.



Hiệu ứng 2: So với mạng nguyên chất thì giảm số khuyết tật.



Khi MX tồn tại loại mất trật tự kiểu Frenkel cation khi phụ gia $M'X_2$ có hai hiệu ứng:

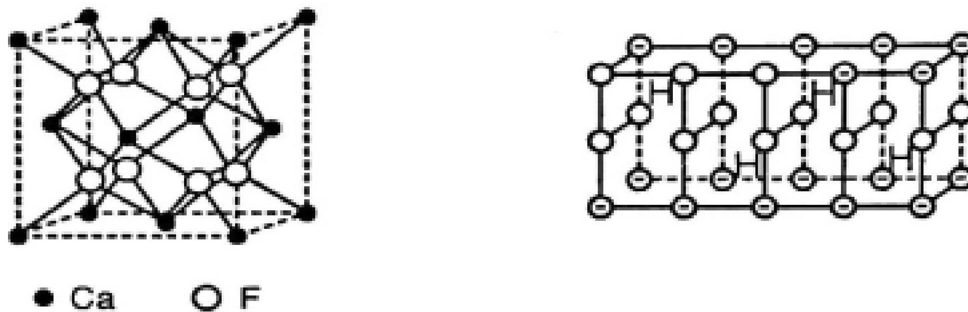




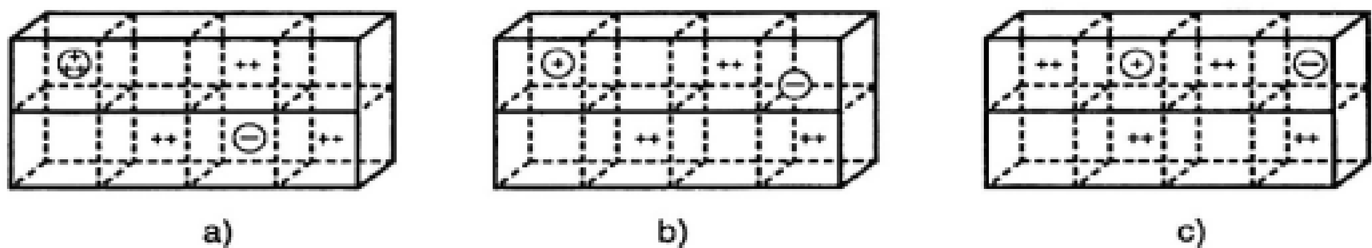




Mạng CaF_2 khi có phụ gia YF_3, Y có hóa trị +3. Cấu trúc CaF_2 khi chưa có phụ gia CaF_3 (H.2.22). Khi có phụ gia thì theo các cơ chế sau:



Hình 2.22 *Cấu trúc CaF_2 khi chưa có phụ gia*



Hình 2.23 *Cấu trúc CaF_2 khi có phụ gia*

a) Khi phụ gia YF_3

b,c) Khi phụ gia là NaF: nút trống anion (b); xen kẽ anion (c)



$$YF_3 \longrightarrow Y_{Ca}^{\bullet} + 2F_F + F_i' \qquad (2.19)$$



Cân bằng: $$Y_{Ca}^{\bullet} + F_i' \rightleftharpoons 0$$

Nếu CaF_2 tồn tại kiểu mất trật tự Frenkel anion:



$$CaF_2 \longrightarrow F_i' + V_F^{\bullet} \qquad (2.20)$$

Khi phụ gia YF_3 thì mất nút trống $V_F^{\bullet}$.

Mạng CaF_2 khi có phụ gia NaF, Na hóa trị +1, có 2 cơ chế:



$$NaF \longrightarrow Na_{Ca}' + F_F + V_F^{\bullet} \qquad (2.21)$$



$$NaF \longrightarrow Na_i^{\bullet} + F_i' \qquad (2.22)$$



$$Na_{Ca}' + V_F^{\bullet} \rightleftharpoons 0$$



$$Na_i^{\bullet} + F_i' \rightleftharpoons 0$$

Khi CaF_2 có tồn tại kiểu mất trật tự Frenkel anion:



$$CaF_2 \longrightarrow F_i' + V_F^{\bullet} \qquad (2.23)$$

Khi thêm NaF vào có thể có 2 hiệu ứng:



$$NaF \longrightarrow Na_{Ca}' + F_F + V_F^{\bullet} \qquad (2.24)$$

Tổng (2.23) và (2.24):



$$F_i' + Na_{Ca}' \rightleftharpoons 2V_F^{\bullet} \qquad (2.25)$$



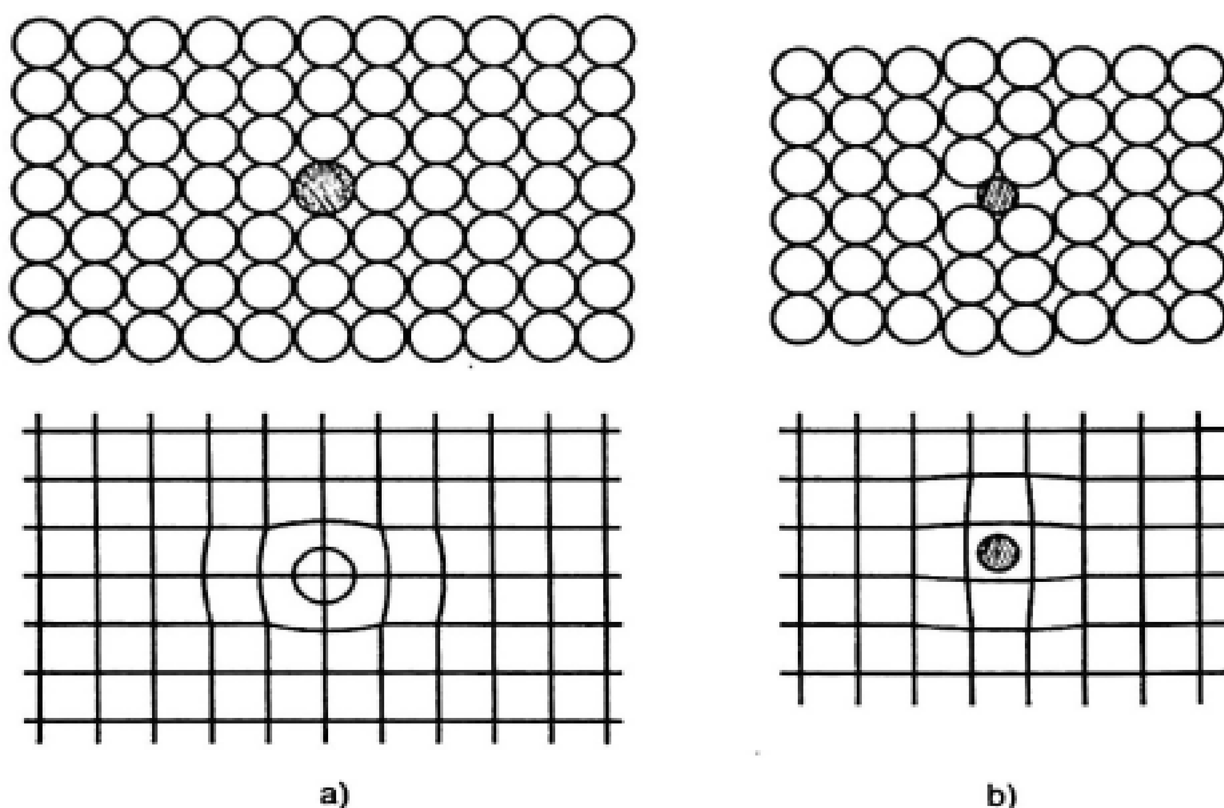
$$NaF \longrightarrow Na_i^{\bullet} + F_i' \qquad (2.26)$$

Tổng (2.23) và (2.26):



$$2F_i' \rightleftharpoons V_F^{\bullet} + Na_i^{\bullet} \qquad (2.27)$$

4- Cấu trúc tinh thể khi có mất trật tự hay khuyết tật

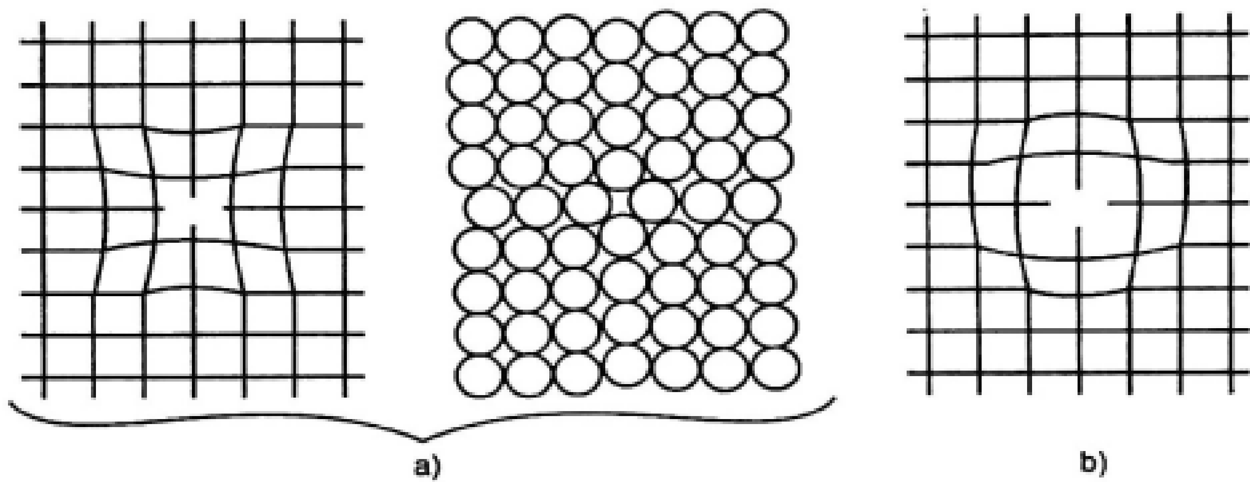


Hình 2.24 *a) Khi thay thế có r lớn; b) Khi xen kẽ có r nhỏ*

Trong cấu trúc tinh thể thực tế bao giờ cũng tồn tại sự mất trật tự hay sự khuyết tật do các nguyên nhân như sau:

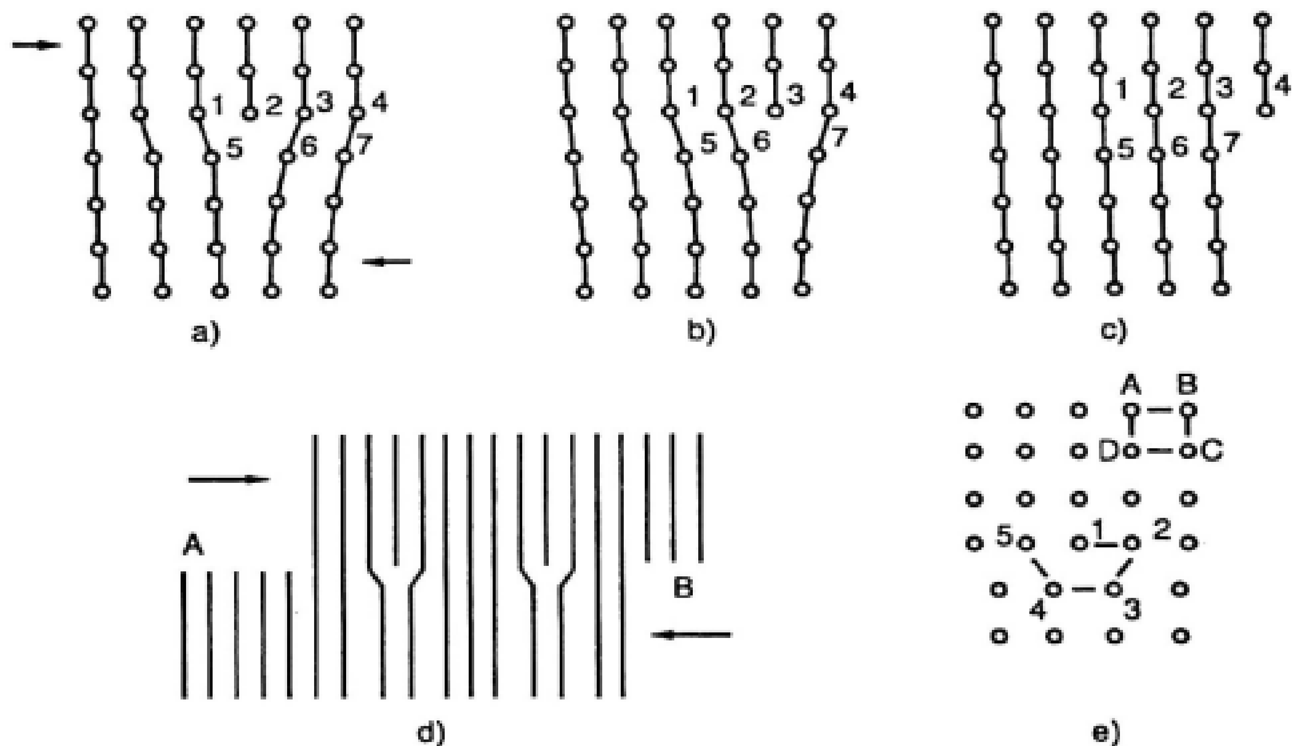
- Các chất không nguyên chất; các nguyên tử khác có thể thay thế hay xen kẽ (H.2.24a,b).

- Khi xuất hiện nút trống cho kim loại và tinh thể ion (H.2.25a,b).



Hình 2.25 *Khi xuất hiện nút trống*
a) Kim loại; b) Tinh thể ion

- Khi tác dụng lực cơ học (H.2.26a,b,d,e)



Hình 2.26 *Sự chuyển dịch của miền biến dạng khi tác dụng lực*
a, b, c) Sự chuyển dịch vùng lệch (1234567) của a đến (1234567) của c
d) Sự chuyển dịch theo mặt trượt AB
e) Sự lệch do chuyển dịch theo ABCDA và theo 12345

2.4 CÁC HỢP CHẤT KHÔNG TƯƠNG HỢP HÓA HỌC

Khi nhiệt độ không thay đổi, theo nguyên tắc cân bằng nút mạng: Tổng số nút cation bằng tổng số nút anion. Ví dụ: Hợp chất vô cơ MX khi cân bằng nút mạng ta có biểu thức:

$$[M_M^X] + [V_M^X] + [V_M'] = [X_X^X] + [V_X^X] + [V_x^\bullet] \quad (2.28)$$

Giá trị δ được xác định:

$$\delta = [M_M^X] - [X_X^X] = [V_X^X] + [V_x^\bullet] - [V_M^X] - [V_M'] \quad (2.29)$$

Khi $\delta = 0$ thì số cation bằng số anion hay tương hợp hóa học.

Khi $\delta > 0$ thì số cation lớn hơn anion $M_{1+\delta}X$: Hợp chất không tương hợp hóa học, thừa kim loại

Khi $\delta < 0$ thì số cation nhỏ hơn anion $MX_{1+\delta}$: Hợp chất không tương hợp, thiếu kim loại.

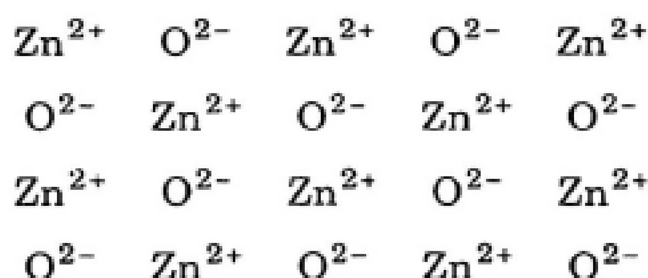
Một số oxyt vô cơ do kim loại có những hóa trị khác nhau so với hóa trị bền của nó nên sẽ xuất hiện các hiện tượng không tương hợp hóa học. Ví dụ: ZnO là hợp chất tương hợp.

$Zn_{(1+\delta)}O$: Hợp chất không tương hợp, thừa kim loại

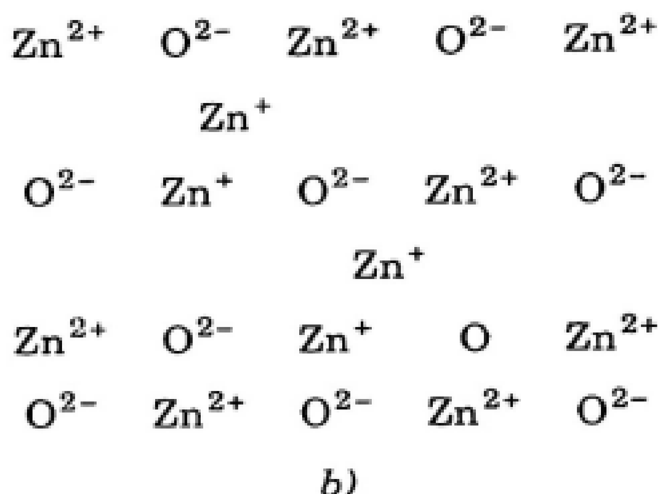
NiO là hợp chất tương hợp

$Ni_{(1-\delta)}O$: Hợp chất không tương hợp, thiếu kim loại.

Sở dĩ có hiện tượng này vì rằng trong mạng ZnO có Zn^+ thay thế cho Zn^{2+}, nghĩa là $2Zn^+$ có thể thay thế cho Zn^{2+} 1 nút mà chứa 2 ion nên 1 Zn^+ nằm đúng vị trí Zn^{2+} và Zn^+ nằm vị trí xen kẽ. Cấu tạo ZnO và $Zn_{(1+\delta)}O$ thể hiện ở hình 2.27.



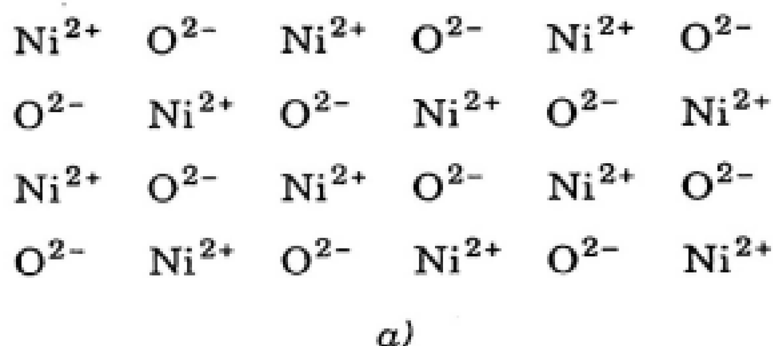
a)



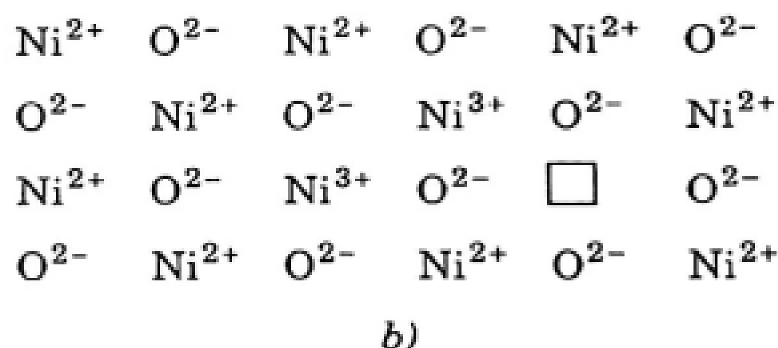
b)

Hình 2.27 *Cấu trúc kẽm oxyt*
a) Tương hợp; b) Không tương hợp

Trong mạng NiO hay FeO có thể tồn tại Ni^{3+} và Fe^{3+} trong mạng tinh thể. Ni^{3+} thay chỗ cho Ni^{2+}, $2(Ni^{3+}_{Ni^{2+}})^{\bullet}$ thì sẽ xuất hiện $1V_{Ni}^{''}$. Cấu trúc mạng tương hợp và không tương hợp thể hiện trên hình 2.28.



a)



b)

Hình 2.28 *Cấu trúc niken oxyt*
a) Tương hợp; b) Không tương hợp

BÀI TẬP

I- Những vấn đề tinh thể học đại cương

1- Hệ lập phương: $a = b = c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^o$

a- Xác định hằng số mạng a

Lập phương thể tâm (*bcc*). Lập phương diện tâm (*fcc*)

- Kim loại: $$a_{bcc} = \frac{4r}{\sqrt{3}} \qquad (2.30)$$

$$a_{fcc} = \frac{4r}{\sqrt{2}} \qquad (2.31)$$

r - bán kính nguyên tử kim loại.

- Hợp chất vô cơ, hợp kim hai nguyên tử

$$a_{bcc} = \frac{2(R+r)}{\sqrt{3}} \qquad (2.32)$$

$$a_{fcc} = 2(R+r) \qquad (2.33)$$

R, r - bán kính ion hay bán kính nguyên tử khác nhau.

b- Xác định $M_V\%$

$$M_V\% = \frac{\textit{thể tích nguyên tử chiếm chỗ}}{\textit{thể tích ô}}.100 \qquad (2.34)$$

- Kim loại $$M_V\% = \frac{n\frac{4}{3}\pi r^3}{a^3}.100 \qquad (2.35)$$

n - số nguyên tử trong ô

- Hợp chất vô cơ

$$M_V\% = \frac{n_1\frac{4}{3}\pi r^3 + n_2\frac{4}{3}\pi R^3}{a^3}.100 \qquad (2.36)$$

n_1, n_2, r, R - số cation, anion trong ô hay bán kính cation, anion.

c- Xác định $M_S\%$

$$M_S\% = \frac{\textit{diện tích nguyên tử chiếm}}{\textit{diện tích mặt phẳng trong ô}}.100 \qquad (2.37)$$

- Kim loại $M_S\% = \frac{n\pi r^2}{S}.100$ (2.38)

- Hợp chất vô cơ

$$M_S\% = \frac{n_1\pi r^2 + n_2\pi R^2}{S}.100 \quad (2.39)$$

d- Xác định khối lượng riêng d (g/cm^3)

$$d = \frac{\text{khối lượng nguyên tử trong ô } (g/cm^3)}{\text{thể tích ô}} \quad (2.40)$$

Đổi đơn vị: $\overset{o}{A} = 10^{-8}cm = 10^{-1}nm$

Số avôgadrô $6{,}02.10^{23}$.

Bài tập áp dụng

2.1 Đồng có cấu trúc fcc bán kính nguyên tử đồng là $r = 1{,}278\,\overset{o}{A}$. Tính khối lượng riêng của đồng?

Giải: Theo (2.31): $a = \frac{4r}{\sqrt{2}}$

$$a = \frac{4 \times 1{,}278}{\sqrt{2}} = 3{,}61\,\overset{o}{A}$$

Tính d theo (2.40)

$$d = \frac{4 \times \dfrac{63{,}5}{6{,}02.10^{23}}}{(3{,}61.10^{-8})} = 8{,}98 \quad (g/cm^3)$$

2.2 Xác định $M_V\%$ cho kim loại có cấu trúc bcc và fcc

bcc: $M_V\% = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3}.100$ với $a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$ (2.30)

$$M_V\% = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{64r^3}.3\sqrt{3}.100 = 68\%$$

fcc: $$M_V\% = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{a^3}.100$$

$$M_V\% = \frac{4 \times \frac{4}{3}\pi r^3}{64r^3}.2\sqrt{2}.100 = 74\%$$

2.3 Xác định $M_V\%$ cho CsI và NaCl

CsI có cấu trúc bcc, $r = 1,72\,\mathring{A}$, $R = 2,27\,\mathring{A}$

Theo (2.36) $n_1 = 1$, $n_2 = 1$

$$a = \frac{2(1,72 + 2,27)}{\sqrt{3}} = 4,46\,\mathring{A}$$

$$M_V = \frac{\frac{4}{3}\pi(1,72^3 + 2,27^3)}{4,61^3}.100 = 72\%$$

NaCl có cấu trúc fcc: $r_{Na^+} = 0,98\,\mathring{A}$, $R_{Cl^-} = 1,87\,\mathring{A}$

$$M_V\% = \frac{4(\frac{4}{3}\pi r^3) + 4\frac{4}{3}\pi R^3)}{a^3}$$

$$a = 2r + 2R = 2(1,81 + 0,98) = 5,58A^0$$

$$M_V = 67\%$$

Bài tập làm thêm

2.4 Xác định $M_V\%$ của CsCl cho: CsCl có cấu trúc bcc.

ĐS: 72%

2.5 Tính khối lượng riêng d của MnS cho biết rằng MnS có cấu trúc giống như NaCl

$R_{S^{2-}} = 1,74\,\mathring{A}$, $r_{Mn^{2+}} = 0,91\,\mathring{A}$, $S = 32,1$

ĐS: $5,58 g/cm^3$

2.6 MgO có cấu trúc giống NaCl khối lượng riêng $d = 3{,}65 g/cm^3$. Xác định hằng số mạng a kiểm tra lại a khi sử dụng $r_{Mg^{2+}} = 0{,}78 \mathring{A}$ và $R_{O^{2-}} = 1{,}32 \mathring{A}$

2.7 Xác định tỷ lệ r/R để cho số phối trí CN là 3 4 6 8 12.

Giải:

r - bán kính cation; R - bán kính anion

khi CN = 3 $(R + r)\cos 30^0 = R$

khi CN = 4 $\dfrac{r}{R} = \dfrac{3-\sqrt{6}}{\sqrt{6}} = 0{,}225$

khi CN = 6 $2(R + r) = 2R\sqrt{2}$ $\dfrac{r}{R} = 0{,}414$

khi CN = 8 $2R\sqrt{3} = 2(r + R)$ $\dfrac{r}{R} = \sqrt{3} - 1 = 0{,}732$

khi CN = 12 $r = R = r_o$ $\dfrac{r}{R} = 1$

Bảng 1.1

CN	$\dfrac{r}{R}$	dạng hình học
3	$0{,}155 \le \dfrac{r}{R} < 0{,}225$	
4	$0{,}225 \le \dfrac{r}{R} < 0{,}414$	
6	$0{,}414 \le \dfrac{r}{R} < 0{,}732$	
8	$0{,}732 \le \dfrac{r}{R} < 1$	
12	$r = R = r_o$	

2.8 Xác định số nguyên tử ion trong ô cơ bản

- Chọn trục tọa độ, xác định tọa độ 1 điểm (tâm của nguyên tử, ion) ứng với 3 giá trị (x_o, y_o, z_o)
- Chiếu xuống mặt phẳng đáy ghi tọa độ thứ 3, trên hình chiếu.

a- Xác định số nguyên tử trong ô cơ bản của kim cương, silic, số ion trong các hợp chất vô cơ CaF_2, MgO.

b- Tính khối lượng của ô, khối lượng riêng của *d* của các chất trên.

c- Biểu diễn vị trí nguyên tử hay ion trong ô cơ bản.

Giải:

a- Số nguyên tử trong ô cơ bản:

- Kim cương (Xem cấu trúc kim cương trong giáo trình Vật liệu học)

Nguyên tử C ở đỉnh: $\frac{1}{8}.8 = 1$

Nguyên tử C ở mặt: $\frac{1}{2}.6 = 3$

Nguyên tử C ở trong ô: $1.4 = 4$

Tổng số nguyên tử C trong ô: 8 NT/ô

- Silic: Cấu trúc như kim cương nên

Tổng số nguyên tử trong ô bằng 8

- CaF_2: Cấu trúc xem giáo trình

Ca nằm ở đỉnh: $\frac{1}{8}.8 = 1$

Ca nằm ở mặt: $\frac{1}{2}.6 = 3$

Tổng số ion $Ca^{2+} = 4$

F nằm trong ô = 8

- MgO: Cấu trúc như NaCl

Mg nằm ở giữa cạnh: $\frac{1}{4}.12 = 3$

Mg nằm ở trong ô:	1
Tổng	4
Oxy nằm ở đỉnh:	$\frac{1}{8}.8 = 1$
Oxy nằm ở mặt:	$\frac{1}{2}.6 = 3$
Tổng	4

b- Khối lượng 1 ô = khối lượng 1 nguyên tử (ion) × số nguyên tử trong ô

- Kim cương: $\dfrac{12 \times 8}{6{,}02.10^{23}} = 1{,}6.10^{-22}\ g/ô$

- Silic: $\dfrac{28{,}1 \times 8}{6{,}02.10^{23}} = 3{,}7.10^{-22}\ g/ô$

- CaF_2: $\dfrac{19 \times 8 + 40 \times 4}{6{,}02.10^{23}} = 5{,}2.10^{-22}\ g/ô$

- MgO: $\dfrac{24{,}31 \times 4 + 16 \times 4}{6{,}02.10^{23}} = 2{,}677.10^{-22}\ g/ô$

c- Khối lượng riêng d (g/cm^3).

d tính theo (2.40)

$$d = \frac{Khối\ lượng\ 1\ ô}{Thể\ tích\ ô}$$

Thể tích ô lập phương: $V = a^3$

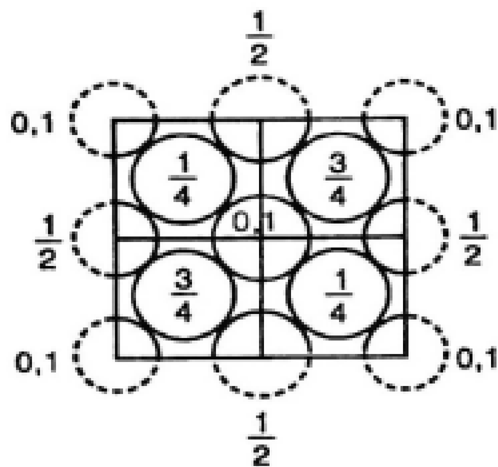
a là hằng số mạng có thể tra bảng ở (phần phụ lục hay có thể tích).

- Kim cương: $4(c\text{-}c) = a\sqrt{3} \rightarrow a = \dfrac{4(c-c)}{\sqrt{3}}$

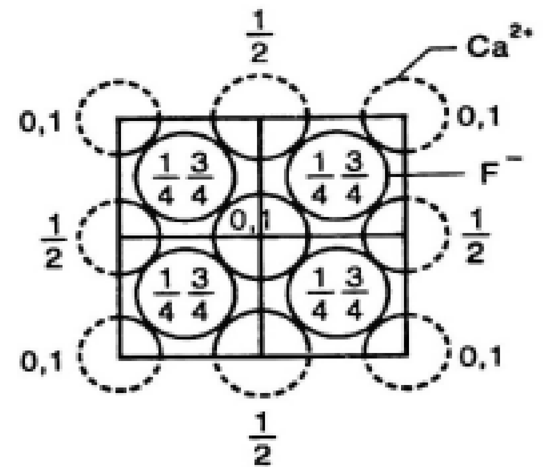
Khoảng cách: $c\text{-}c = 0{,}154nm$

$$a = \frac{4 \times 0{,}154}{\sqrt{3}} = 0{,}356\ nm$$

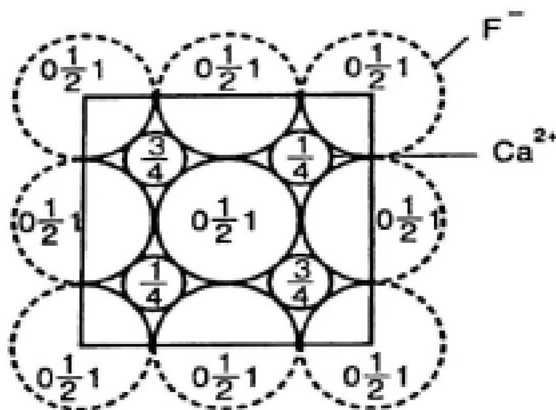
$$d = \frac{1{,}6.10^{-22}}{(0{,}356.10^{-7})^3} = 3{,}547\ g/cm^3$$



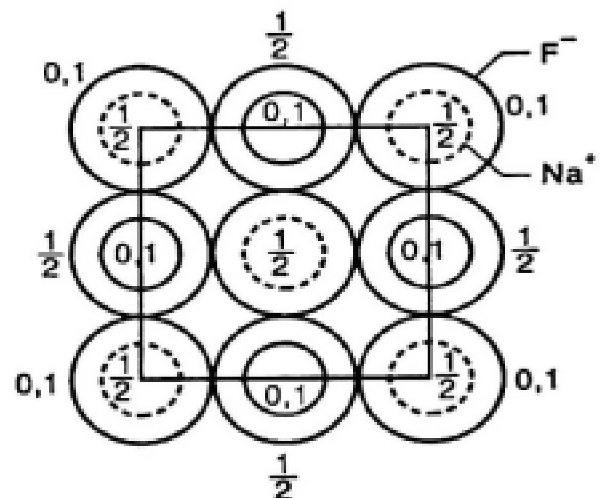
a) Kim cương (Silic)



a) CaF_2 (ZrO_2)
Ca^{2+} (0,00)



c) CaF_2 (ZrO_2)
F^- (000)



d) MgO (NaCl)
Cl^- (000)

- Silic: $$a = \frac{4 \times 0{,}235}{\sqrt{3}} = 0{,}543\ nm$$

$$d = \frac{3{,}73.10^{-22}}{(0{,}543.10^{-7})^3} = 2{,}331\ g/cm^3$$

- CaF_2: $$a = \frac{4(r_{Ca^{2+}} + R_{F^-})}{\sqrt{3}}$$

$$r_{Ca^{2+}} = 0{,}106nm,\ R_{F^-} = 0{,}133nm$$

$$a = \frac{4(0{,}106 + 0{,}133)}{\sqrt{3}} = 0{,}551nm$$

$$d = \frac{5,20.10^{-22}}{(0,551.10^{-7})^3} = 3,113\ g/cm^3$$

- MgO: $a = 2(r_{Mg^{2+}} + R_{O^{2-}}) = 2(0,078 + 0,132) = 0,420\ nm$

$$d = \frac{2,67.10^{-22}}{(0,420.10^{-7})^3} = 3,61\ g/cm^3$$

d- Biểu diễn vị trí nguyên tử hay ion trong ô cơ bản (xem hình).

2- Hệ không lập phương

2.9 Mg có cấu trúc 6 phương xếp chặt (hcp). Cho $M_V^{\%} = 7,4\%$, $\frac{c}{a} = 1,633$, $r_{Mg} = 0,161nm$. Khối lượng riêng d = 1,74g/cm^3, M = 24,31. Tính thể tích ô cơ bản theo các cách khác nhau.

Giải:

a) $$PE = \frac{\text{Thể tích các nguyên tử chiếm chỗ}}{\text{Thể tích ô}} = 0,74$$

$$V_O = \frac{\text{Thể tích các nguyên tử chiếm}}{0,74}$$

Thể tích các nguyên tử chiếm = $4/3\pi r^3.6$

(số nguyên tử trong ô = 6)

$$V_O = \frac{4.\pi.0,161^3}{3 \times 0,74} = 0,14nm^3 = 1,4.10^{-28}\,m^3$$

b) $$d = \frac{\text{khối lượng nguyên tử trong ô}}{\text{thể tích ô}}$$

$$V_O = \frac{\text{khối lượng nguyên tử trong ô}}{d} = \frac{m_O}{d}$$

$$m_O = \frac{24,31 \times 6}{6,02.10^{23}}\,\frac{g}{O}$$

$$V_O = \frac{24,31 \times 6}{6,02.10^{23}.1,74} = 1,4.10^{-28}\ m^3$$

c) $V_O = S_d.C$ với $S_d = a.h.6$

h - chiều cao của tam giác đều trong hệ lục giác đều

6 - số tam giác đều

$a = 2r = 0{,}161nm \times 2 = 0{,}322nm$

$h = \dfrac{a\sqrt{3}}{2}, \dfrac{c}{a} = 1{,}633 \rightarrow c = 1{,}633.a$

$V_O = 6.a.\dfrac{a\sqrt{3}}{4}.1{,}633.a = 3.\dfrac{\sqrt{3}}{2}.1{,}633.a^3 = 1{,}4.10^{-28}m^3$

$V_O = 1{,}4.10^{-28}m^3$

2.10 Ti có cấu trúc hcp thể tích ô cơ bản là $0{,}106nm^3$. Tỷ số $c/a = 1{,}59$

a) Xác định c và a.

b) Xác định bán kính.

Giải:

a) $3a.\dfrac{a\sqrt{3}}{2}.1{,}59a = 0{,}106\ nm^3$

$3.\dfrac{\sqrt{3}}{2}.1{,}59a^3 = 0{,}106\ nm^3 \rightarrow a = 0{,}2960nm$

$\dfrac{c}{a} = 1{,}59 \rightarrow c = 1{,}59.a = 0{,}469nm$

b) $a = 2r \rightarrow r = \dfrac{0{,}2950}{2} = 0{,}1475nm$

2.11 Xác định thể tích ô cơ bản và khối lượng riêng của các kim loại Co_α, Zn, Cd, biết rằng các kim loại trên có cấu trúc hcp.

Kim loại	Co_α	Zn	Cd
Tỷ số c/a	1,823	1,856	1,885
Bán kính NT (nm)	0,125	0,139	0,1621
M	58,93	65,38	112,4

2.12 Khi oxy hóa hoàn toàn các kim loại Mg(hcp), Cd(hcp), thành MgO(NaCl), Cd(NaCl), khối lượng riêng sẽ thay đổi như thế nào?

II- Sự mất trật tự trong vật liệu

- Hợp chất MX tồn tại sự mất trật tự



$$MX \rightarrow V_M' + V_X^{\bullet} \quad \text{kiểu Schottky} \qquad (2.41)$$



$$MX \rightarrow M_i^{\bullet} + X_i' \quad \text{Frenken} \qquad (2.42)$$



$$MX \rightarrow M_i^{\bullet} + V_M' \quad \text{Frenken cation} \qquad (2.43)$$



$$MX \rightarrow X_i' + V_X^{\bullet} \quad \text{Frenken anion} \qquad (2.44)$$

- Số khuyết tật Schottky:

$$n_s = Ne^{-W_S/2KT}, \quad cm^{-3} \qquad (2.45)$$

W_s - năng lượng tạo thành mất trật tự Schottky

N - số cặp ion/cm^3.

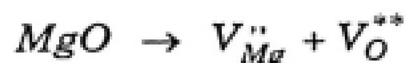
- Số khuyết tật Frenken:

$$n_f = \sqrt{N.N^*}\, e^{-W/2KT}, \quad cm^{-3} \qquad (2.46)$$

W_f - năng lượng Frenken.

2.13 Tính toán nồng độ khuyết tật theo kiểu Schottky. Cho MgO biết rằng ở 1000°C $W_s = 6eV$, khối lượng riêng của MgO là 3,58g/cm^3, khối lượng phân tử MgO = 40,31.

Giải:



$$MgO \rightarrow V_{Mg}'' + V_O^{\bullet\bullet}$$

Theo (2.45) $n_s = N.\exp\left(\dfrac{-W_s}{2KT}\right)$

Tính $N = \dfrac{3{,}58 \times 6{,}023.10^3}{40{,}31} = 5{,}35.10^{22}$ *cặp ion*

$$K = 8{,}61.10^{-5}\ \frac{eV}{K}$$

$$n_s = 5{,}35.10^{22}.\exp - \frac{6}{2 \times 8{,}61.10^{-5} \times 1273}$$

$$= 7{,}3.10^{10}\ \text{số } kt/cm^3$$

2.14 Xác định số khuyết tật n_f theo kiểu Frenken cho AgBr ở 500^0C cho $W_f = 1,1eV$; $d = 6,473 g/cm^3$.

Theo (2.46) $n_f = \sqrt{N.N^*}\, e^{-W_f/2KT}$

$$N = \frac{6,473}{187,78}.6,02.10^{23} = 2,08.10^{22} \text{ cặp ion/cm}^3$$

$$N^* = 2N = 4,16.10^{22} \ cm^{-3}$$

$$n_f^2 = 2,08.10^{22} \times 4,16.10^{22} \exp - \frac{1,1}{2 \times 8,61.10^{-5} \times 773}$$

$$= 2.10^{16} \ Frenken/cm^3$$

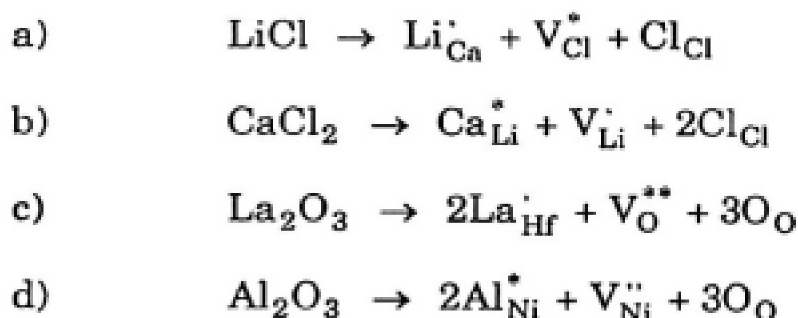
2.15 Xác định cơ chế tạo thành nút trống với các chất sau:

a) Thêm LiCl vào $CaCl_2$.

b) Thêm $CaCl_2$ vào LiCl.

c) Thêm La_2O_3 vào HfO_2.

d) Thêm Al_2O_3 vào NiO.



a) $LiCl \rightarrow Li^{\cdot}_{Ca} + V^{*}_{Cl} + Cl_{Cl}$

b) $CaCl_2 \rightarrow Ca^{*}_{Li} + V^{\cdot}_{Li} + 2Cl_{Cl}$

c) $La_2O_3 \rightarrow 2La^{\cdot}_{Hf} + V^{**}_{O} + 3O_O$

d) $Al_2O_3 \rightarrow 2Al^{*}_{Ni} + V''_{Ni} + 3O_O$

2.16 Trên cơ sở cân bằng điện, viết cơ chế mất trật tự của các lớp hợp chất sau:

a) Một ôxi trống trong MgO.

b) Mất trật tự kiểu Schottky trong MgO.

c) Mất trật tự kiểu Frenken trong Li_3N.

d) Một ion Ca^{2+} thay thế cho Sr^{2+} trong $SrCl_2$.

e) Một ion Na^+ thay thế cho Sr^{2+} trong $SrCl_2$.



a) $MgO \rightarrow V^{\cdot\cdot}_{O} + V''_{i}$

b) $MgO \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + V_{Mg}^{''}$

c) $Li_3N \rightarrow Li^{\bullet} + V_{Li}^{'}$

d) $CaCl_2 \rightarrow Ca_{Sr} + 2Cl_{Cl}$

e) $NaCl \rightarrow Na_{Sr}^{'} + V_{Cl}^{\bullet} + Cl_{Cl}$

2.17 Xác định nồng độ nút trống trong hợp chất MX nguyên chất ở 300K và 1500K. Cho biết N = 10^{28} *nút cation/m*^{3}. Cho $W_s = 0{,}1eV$ và $W_s = 0{,}2eV$.

Giải:

Theo (2.4)

Ở 300K:

$$n_s = 10^{28}.\exp - \frac{0{,}1}{2 \times 8{,}61.10^{-5} \times 300} = 1{,}45.10^{27}\ m^{-3}$$

$$n_s = 10^{28}.\exp - \frac{2}{2 \times 8{,}61.10^{-5} \times 300} = 1{,}59.10^{11}\ m^{-3}$$

Ở 1500K:

$$n_s = 10^{28}.\exp - \frac{0{,}1}{2 \times 8{,}61.10^{-5} \times 1500} = 6{,}79.10^{27}\ m^{-3}$$

$$n_s = 10^{28}.\exp - \frac{2}{2 \times 8{,}61.10^{-5} \times 1500} = 4{,}37.10^{24}\ m^{-3}$$

2.18 Xác định nồng độ khuyết tật theo kiểu Frenken ở 800^0C cho hợp chất Li_3N cho biết $W_f = 0{,}8eV$. Biết rằng ở 298K có 1% số ion Li^+ ở vị trí xen kẽ nồng độ Li^+ tổng là $3.10^{28} m^{-3}$.

Giải:



$$Li_3N \rightarrow 3Li^{\bullet} + 3V_{Li}^{'}$$

Ở 298K: $n_f(298) = N_o \exp - \dfrac{0{,}8}{2K.298}$

Ở 1073K: $n_f(1073) = N_o \exp - \dfrac{0,8}{2K.1073}$

Tỷ lệ: $\dfrac{n_f(1073)}{n_f(298)} = \exp\dfrac{0,4}{K}\left(\dfrac{1}{298} - \dfrac{1}{1073}\right)$

$$x = \frac{n_f(1073)}{n_f(298)} \rightarrow \ln x = \frac{0,4}{K}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{1073}\right) = 11,286$$

$x = 79698$

Nồng độ: $n_f(298) = 0,01 \times 3.10^{22} cm^{-3} = 3.10^{20} cm^{-3}$

$$n_f(1073) = 3.10^{20} \times 79698\ cm^{-3} = 24.10^{24} cm^{-3}$$

2.19 CsCl có kiểu bcc

$r_{Cs^+} = 0,172nm,\ r_{Cl^-} = 0,181nm$

Có 10% ion Ca^{2+} thay thế cho Cs^+.

Có 10% ion Na^+ thay chỗ cho Cs^+.

Xác định nồng độ nút trống có thể được khi có phụ gia.

Giải:

Hằng số mạng $a = \dfrac{2(r_{Cs^+} + r_{Cl^-})}{\sqrt{3}} = 0,408\ nm$

Số ion $Cs^+/cm^3 = \dfrac{1}{(4,08.10^{-8})^3} n = 1,4.10^{22} / cm^3$



$Ca^{2+} \rightarrow Ca^{\bullet}_{Cs} + V'_{Cs}$ nút trống V'_{Cs}



$Na^+ \rightarrow Na_{Cs}$ không nút trống.

Số nút trống cation: $1,4.10^{22}\dfrac{10}{100} = 1,4.10^{21}\ \dfrac{V'_{Cs^+}}{cm^3}$

2.20 Người ta cho hỗn hợp 10% phần mole CdO phản ứng với 90% phần mole Bi_2O_3 để tạo thành chất điện giải rắn có trống oxi. Xác định số nút trống cho 1 mole Bi_2O_3.

Giải:



$$2CdO \rightarrow 2Cd'_{Bi} + V_O^{\bullet\bullet} + 2O_O$$

Cứ 100 mole hỗn hợp có 90 mole Bi_2O_3 và 10 mole CdO

2 mole CdO cho 1 mole trống $V_O^{\bullet\bullet}$

90 mole Bi_2O_3 có 5 mole trống $V_O^{\bullet\bullet}$

1 mole Bi_2O_3 có $6,02.10^{23}$ phân tử.

Số nút trống = $6,02.10^{23} \times \frac{5}{90} = 3,34.10^{22}$ $V_O^{\bullet\bullet}$ / mole Bi_2O_3

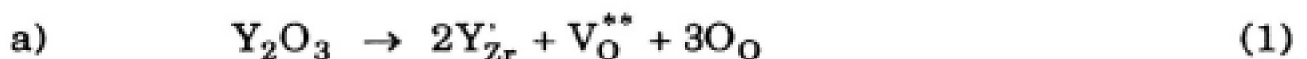
2.21 ZrO_2 có cấu trúc kiểu mạng giống CaF_2. Khối lượng riêng d = $6,348 g/cm^3$. Khối lượng phân tử 123,22.

Khi phụ gia Y_2O_3 vào mạng ZrO_2 theo tỷ lệ 11% phần mole Y_2O_3 và 89% phần mole ZrO_2, để thành phần hợp chất có công thức hóa học $Y_xZr_yO_z$.

a) Xác định hệ số x, y, z.

b) Xác định nồng độ lỗ cho $1cm^3$.

Giải:



a) $$Y_2O_3 \rightarrow 2Y'_{Zr} + V_O^{\bullet\bullet} + 3O_O \quad (1)$$

Từ cấu trúc ta có thể viết:



$$Y_xZr_{(1-x)}V_{O\,\frac{x}{2}}O_{(2-\frac{x}{2})} \quad (2)$$

Theo nguyên lý cân bằng nút mạng:

$$\frac{\text{Số nút cation } Zr^{4+}}{\text{Số nút anion } O^{-}} = \frac{1}{2} \quad (3)$$

x - số nút Zr^{4+} bị thay thế bởi Y

(1 − x) - số nút còn lại của Zr^{4+}.

Từ (1): Cứ 2Y thay cho Zr cho 1 trống ôxy

Nếu x vị thay thế thì xuất hiện $x/2$ nút trống oxy.

Số nút oxy còn lại $(2 - \frac{x}{2})$

Tỷ lệ: $\frac{Y_2O_3}{ZrO_2} = \frac{11}{89}$

Số trống oxy tương ứng với số mole Y_2O_3 xem (1)

Số trống ion ZrO_2 còn lại tương ứng với số mole xem (2)

Ta có tỷ lệ: $\frac{Y_2O_3}{ZrO_2} = \frac{11}{89} = \frac{\frac{x}{2}}{(1-x)} = \frac{-x}{2(1-x)}$

Từ biểu thức trên tính $x = 0{,}198$

$$y = (1-x) = 1 - 0{,}198 = 0{,}802$$

$$z = 2 - \frac{x}{2} = 2 - 0{,}099 = 1{,}901$$

Công thức hóa học: $Y_{0,198}\,Zr_{0,802}\,O_{1,901}$

b) Xác định nồng độ nút trống cho $1cm^3$

$$N = \frac{6{,}348}{123{,}22}.6{,}02.10^{23} = 3{,}1.10^{22}$$

Số nút cation = $3{,}1.10^{22}$

Số nút anion = $6{,}2.10^{22}$

Nếu lấy Zr^{4+} hiện có là	89	89 mole ZrO_2
Số nút cation thay thế	22	11 mole Y_2O_3
Tổng số nút cation ban đầu	111	
Tổng số nút anion ban đầu	222	
Số nút trống V_o bằng số mole Y_2O_3	11	

$$\text{Nồng độ } V_o^{\bullet\bullet}/cm^3 = 6{,}2.10^{22}\frac{11}{222} = 3{,}08.10^{21}\ (V_o^{\bullet\bullet}/cm^3)$$

Kiểm tra lại cách tính câu a:

Xác định: $y = \frac{89}{111} = 0{,}802$

$$x = \frac{22}{111} = 0{,}198$$

$$z = \frac{22 - 11}{111} = 1{,}900$$

Kết quả trùng hợp.

2.22 Oxyt niken không tồn tại sự mất trật tự có công thức hóa học là NiO. Khi tồn tại sự mất trật tự có công thức hóa học là $Ni_{(1-x)}O$ (oxyt thiếu kim loại) $d_{NiO} = 9{,}2g/cm^3$ (không mất trật tự). Khi mất trật tự tỷ lệ $Ni^{3+}/Ni^{2+} = 0{,}4$ và xuất hiện nút trống V''_{Ni}. Xác định nồng độ nút trống cho $1cm^3$ cho $M_{NiO} = 74{,}7$.

Giải:

Khi không mất trật tự công thức hóa học NiO

Tỷ lệ $$\frac{\text{sonut } Ni^{2+}}{\text{sonut } O^{2-}} = \frac{1}{1}$$

Khi mất trật tự $Ni_{(1-x)}O$ hay công thức hóa học tinh thể có thể viết:



$$Ni^{2+}_{(1-3x)}\, Ni^{3+}_{2x}\, V_x\, O$$

Số cặp ion: $$N = \frac{9{,}2}{74{,}7}.6{,}02.10^{23} = 0{,}74.10^{23}\,cm^{-3}$$

Cho 100 nút Ni^{2+} đúng vị trí của nó có 40 nút Ni^{3+} nằm vị trí Ni^{2+} và 20 nút trống Ni^{2+}

100 nút Ni^{2+} ở vị trí ban đầu Ni_{Ni}

40 nút Ni^{2+} đã thay cho Ni^{3+} $Ni^{3+}_{Ni^{2+}}$

20 nút Ni^{2+} khuyết $V''_{Ni^{2+}}$

Tổng số nút Ni^{2+} ban đầu là:

$$100 + 40 + 20 = 160 \text{ nút } Ni^{2+}$$

Tương ứng có 160 nút O^{2-}

Số nút trống V''_{Ni} cho $1cm^3$ là:

$$0{,}74.10^{23}\,\frac{20}{160} = 0{,}92.10^{22}\ \left(\frac{V''_{Ni}}{cm^3}\right)$$

2.23 Khi kết hợp 10 phần mole Li_2O và 90 phần mole NiO tạo thành dung dịch rắn không có trống Ni. Xác định nồng độ Ni^{3+} cho $1cm^3$.

Giải:

Số cặp ion NiO là = $0,74.10^{23}\ cm^{-3}$

(kết quả bài giải 2.22)



$$2NiO + Li_2O \rightarrow 2Li^{'}_{Ni^{2+}} + 2Ni^{3+}_{Ni^{2+}} + 3O_O$$

10*mole* Li_2O thay chỗ cho 20*mole* NiO

Nồng độ: $Ni^{3+}/cm^3 = \dfrac{20}{110} \times 0,74.10^{23} = 1,34.10^{22}\ cm^{-3}$

2.24 Tỷ lệ $\dfrac{Zn^+}{Zn^{2+}}$ trong mạng ZnO là $\dfrac{1}{2}$. Xác định nồng độ $\dfrac{Zn^+}{cm^3}$ cho $d_{ZnO} = 5,59g/cm^3$; $M_{ZnO} = 81,37$.

Giải:

Chọn 100 nút Zn^{2+} hiện có

100 nút Zn^{2+} có 50 nút Zn^+

50 nút Zn^+ có 25 nút nằm vị trí của Zn^{2+}

25 nút nằm ở vị trí xen kẽ

Tổng số nút cation là 125

Tổng số nút anion là 125

Số nút Zn^{2+} ban đầu là:

$$\frac{5,59}{81,37}.6,02.10^{23} = 4,1.10^{22}\ cm^{-3}$$

Số ion Zn^+/cm^3 là:

$$4,1.10^{22} \times \frac{50}{125} = 1,64.10^{22}\ Zn^+/cm^3$$

Chương 3

CẤU TRÚC VẬT LIỆU HỮU CƠ

3.1 KHÁI NIỆM VỀ VẬT LIỆU HỮU CƠ

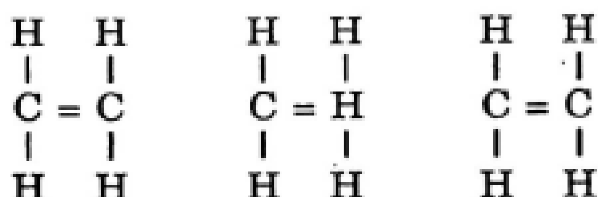
Vật liệu hữu cơ là tên gọi chung của vật liệu có chứa thành phần hữu cơ.

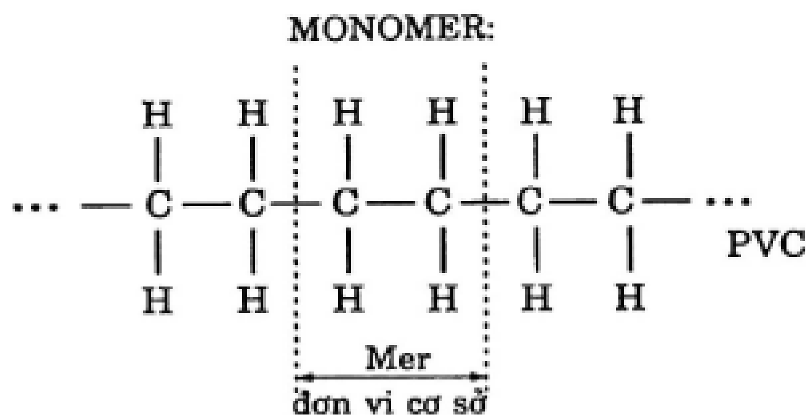
Vật liệu hữu cơ sử dụng trong công nghiệp và dân dụng thường ở dạng tự nhiên hay tổng hợp. Thành phần hóa và cấu trúc của vật liệu rất phức tạp, tùy mục đích sử dụng và phương pháp gia công... Thông thường vật liệu hữu cơ có chứa các hợp chất cao phân tử (*Macro molecules*) và các chất phụ gia...

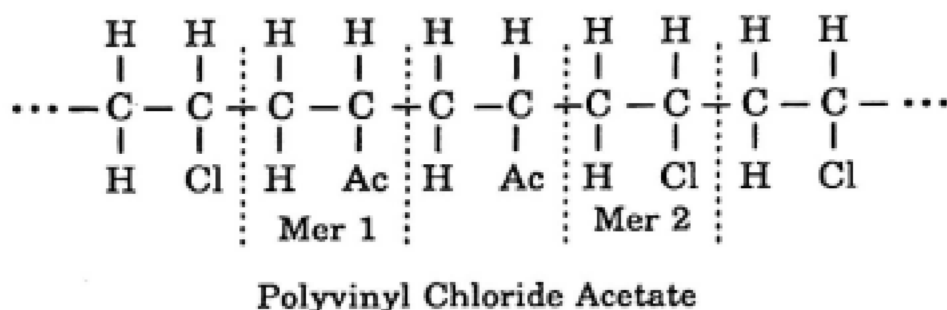
3.1.1 Hợp chất cao phân tử

Trong hợp chất cao phân tử, mặc dù có cấu tạo phức tạp nhưng hình thành từ những đơn vị cơ sở giống nhau được lặp lại và ngày nay người ta thường dùng từ polymer để chỉ các hợp chất cao phân tử đó. Nếu hợp chất cao phân tử hình thành từ nhiều đơn vị cơ sở (*monomer*) khác nhau có mạch nhánh hỗn hợp ta gọi là copolymers.

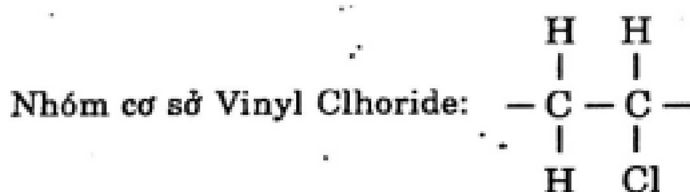
Ví dụ: PVC là polymer trùng hợp từ VC

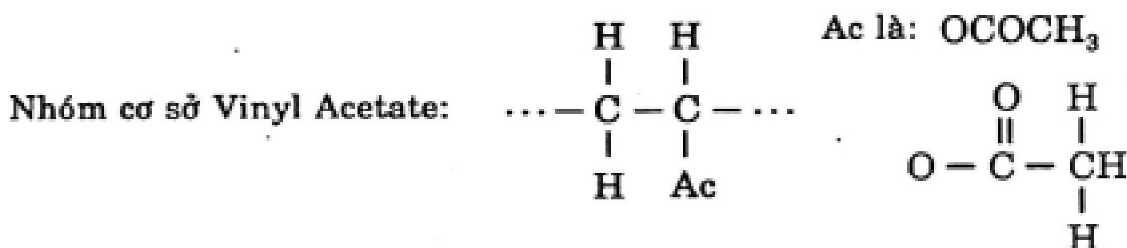






Polyvinyl Chloride Acetate





Hợp chất cao phân tử có thể có nhiều dạng khác nhau ở dạng tự nhiên và tổng hợp. Dạng tự nhiên như cellulose có trong gỗ, vải, ablumin...

Để tổng hợp hợp chất cao phân tử từ các monomer, có thể theo hai phương pháp là trùng ngưng và trùng hợp:

1- Trùng ngưng

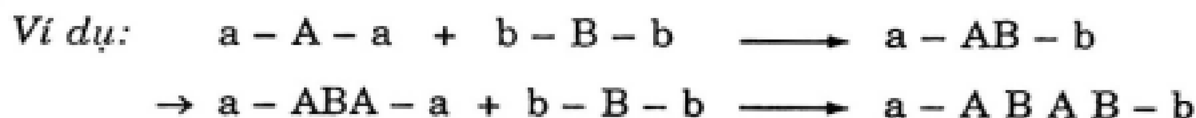
Để tạo thành hợp chất cao phân tử theo dạng này khi có hai loại monomer khác nhau tác dụng với nhau theo sơ đồ:



$$M_x + M_y \longrightarrow M_{x+y} \qquad x \text{ và } y \geq 1$$

M_x, M_y - các monomer khác nhau; M_{x+y} - phân tử polymer.

Để thực hiện liên kết mạch tạo thành đại phân tử polymer thì mỗi monomer có tối thiểu hai nhóm chức.


Ví dụ: a – A – a + b – B – b ⟶ a – AB – b

→ a – ABA – a + b – B – b ⟶ a – A B A B – b

Cứ thực hiện lần lượt như vậy ta sẽ có đại phân tử polymer có dạng: –ABABAB–.

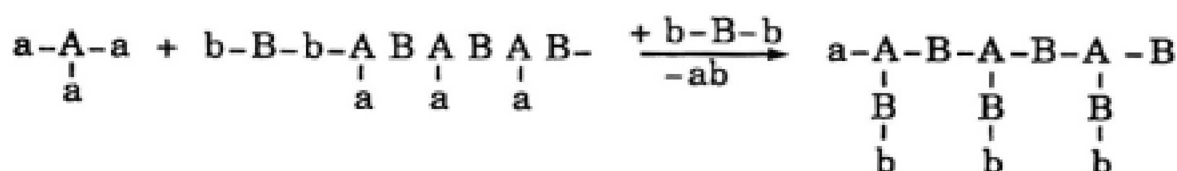
Nếu cùng monomer có nhóm chức khác nhau:

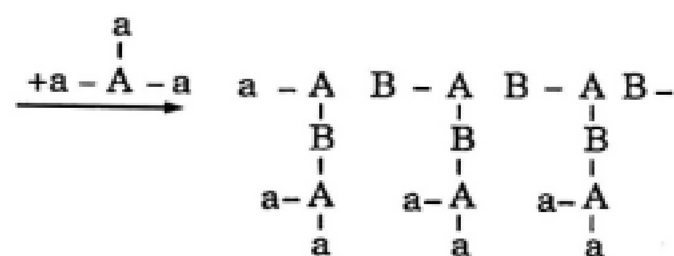

a – A – b + a – A – b ⟶ a – AA – b

Sự phát triển mạch có thể từ các monomer nhưng cũng có thể từ các polymer mạch thấp hơn.

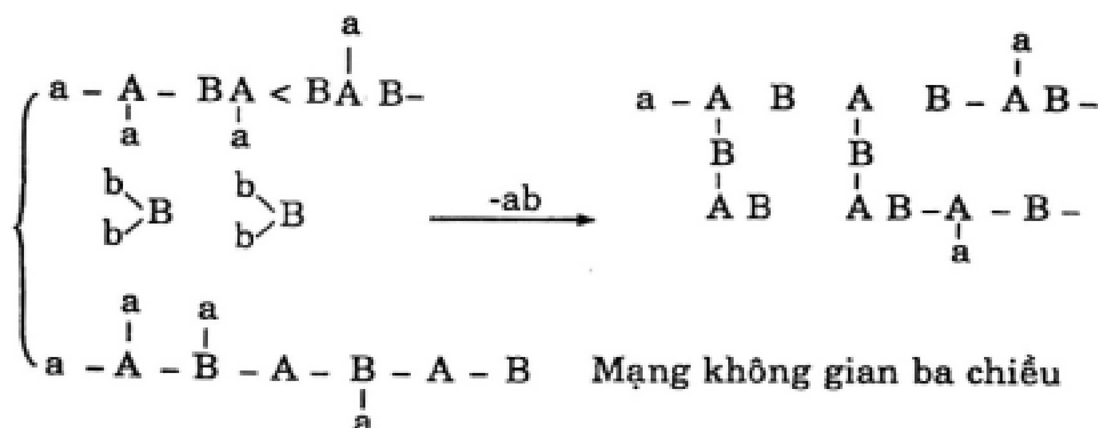

a – ABABAB – b + a – ABABAB – b ⟶ –ABABABABABAB–

Cấu trúc polymer có thể là mạch thẳng nếu có hai nhóm chức như ví dụ trên. Nếu polymer có chứa ba số nhóm chứa không đối xứng, hay từ ba nhóm chức trở lên thì hình thành mạng không gian hai hay ba chiều.





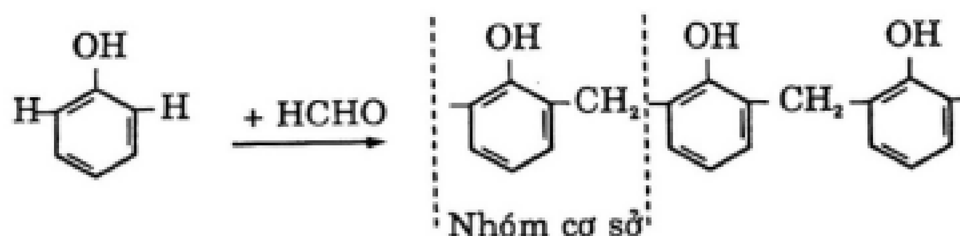
Phát triển mạch hai chiều



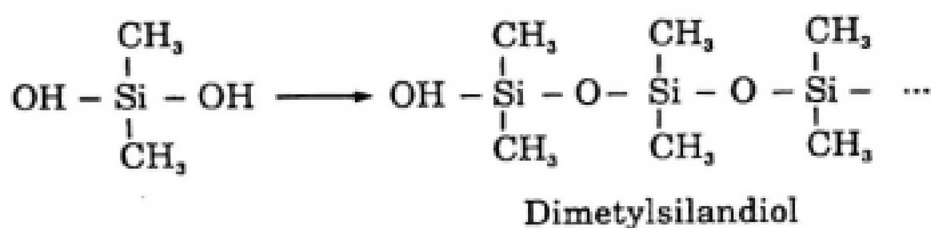
Mạng không gian ba chiều

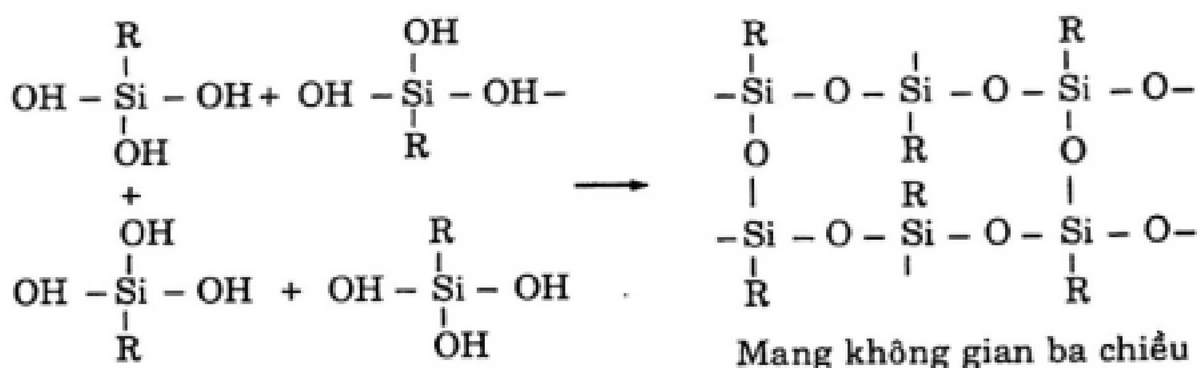
Ví dụ minh họa:

Phenolformaldehyl: Phản ứng giữa phenol và aldehyt



Pholysiloxan:





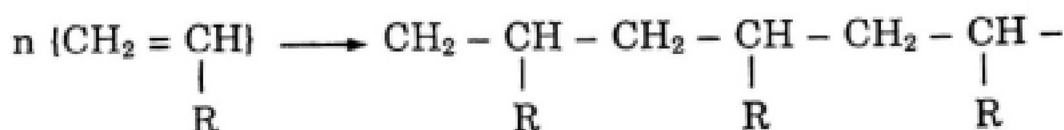
2- Trùng hợp

Trong quá trình tổng hợp, monomer nối nhau, vì vậy trong phân tử monomer phải tồn tại các mối liên kết:



$$C = C, \quad C = O, \quad C \equiv N, \quad N = N = O, \quad C \equiv C...$$

hay các mạch



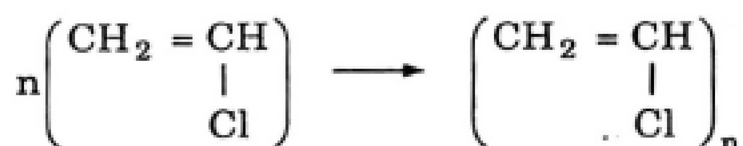
$$n\,\{CH_2 = \underset{R}{\underset{|}{CH}}\} \longrightarrow CH_2 - \underset{R}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{R}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{R}{\underset{|}{CH}} -$$

Sơ đồ phản ứng:



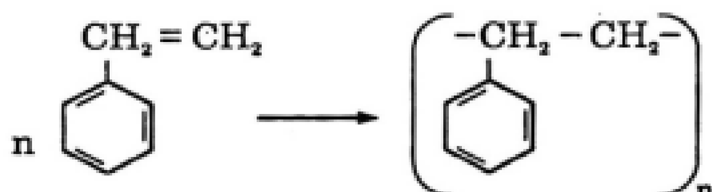
$$M_x + M \longrightarrow M_{x+1} \qquad x \geq 1.$$

PVC:



Polyclovinyl:

Polystyrole (PS)



3.1.2 Các chất phụ gia

Tùy mục đích sử dụng và phương pháp gia công, chất phụ gia bao gồm các loại sau:

1- Chất hóa dẻo

Để tăng tính dẻo khi gia công vật liệu, thường người ta thêm chất dẻo. Đó là các hợp chất hữu cơ có phân tử thấp hơn so với polymer, phân tán cao hơn trong đại phân tử, không thay đổi tính chất cơ học của vật liệu, nhưng giảm nội lực và ngăn cản sự khuếch tán nước, khí, ion qua polymer, nâng cao độ bền hóa của vật liệu.

2- Chất ổn định

Để polymer giữ được tính chất ban đầu được lâu dài dưới tác dụng của môi trường ngoài như ánh sáng, nhiệt, các tia bức xạ...

3- Các chất làm đầy

Chất làm đầy có thể chia làm hai nhóm:

- Vật liệu siêu mịn đồng nhất về cấu tạo. Nó cũng là các hợp chất hữu cơ có thể phân cực, thấm ướt hay liên kết trong vật liệu tăng độ bền của vật liệu.
- Vật liệu siêu mịn không đồng nhất về cấu tạo từ các hợp chất hữu cơ khác nhau hay các hợp chất vô cơ. Loại này chỉ tác dụng làm đầy, phân tán cao trong vật liệu liên kết loại này với mạch polymer khác. Do đó, tùy theo yêu cầu sử dụng mà có thể thêm những chất khác nhau.

Tóm lại: Vật liệu hữu cơ, theo ý nghĩa nào đó, là sự liên kết giữa các vi cấu trúc, (Microstructures), giữa các Macrostructures với nhau. Độ bền của vật liệu là độ bền tổng hợp của các sự liên kết Macrostructures.

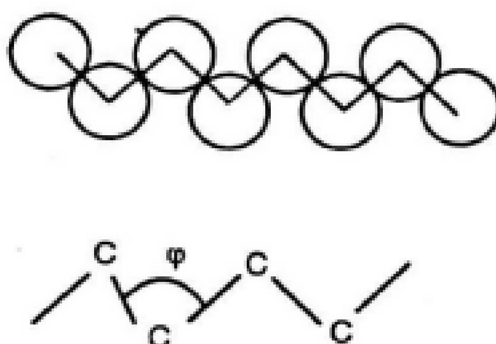
3.2 CẤU TRÚC VÀ LIÊN KẾT TRONG VẬT LIỆU

3.2.1 Cấu trúc hình học của vật liệu polymer

Đại phân tử polymer được hình thành từ các đơn vị cơ sở (mer). Đơn vị cơ sở này có thể giống và khác nhau theo quy luật hay không theo quy luật.

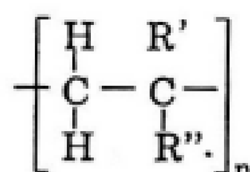
1- Mạch thẳng

Sự nối mạch theo chiều dài của polymer và hai phía. Như vậy theo lý thuyết thì chiều dài đến vô cùng. Nhưng liên kết C–C trong polymer theo hình gấp khúc (H.3.1).



Hình 3.1 *Cấu trúc polymer mạch thẳng*

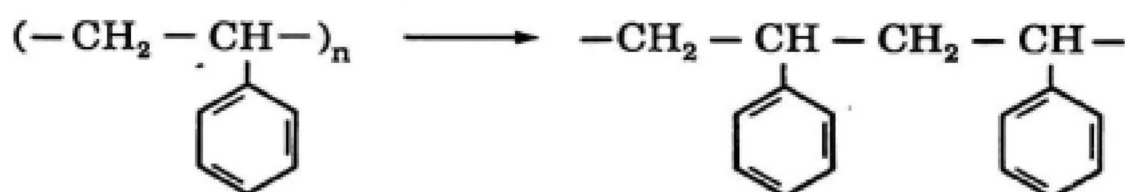
Góc φ giữa các C có thể thay đổi tùy theo loại polymer nằm trong khoảng 109,5-120°. Polymer là họ hàng của C_2H_3R có công thức tổng quát:



Bảng 3.1 *Tên gọi và cấu trúc của polymer*

Tên gọi của polymer	R'	R"	Ký hiệu quốc tế
Polyethylen	H	–H	PE
Polyvinyl chloride	H	–Cl	PVC
Polyvinyl alchol	H	–OH	PVAl
Polystyrene	H	$-C_6H_5$	PS
Polypropylene	H	$-CH_3$	PP
Polyvinyllacetale	H	$-O-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-CH_3$	PVAc
Polyacrylonitrile	H	–CN	PAN
Polyvinyldenes chloride	–Cl	–Cl	PVDC
Polymetyl methacrylate	$-CH_3$	$-\overset{O}{\overset{\parallel}{C}}-O-CH_3$	PMMA
Polyisobutylen	CH_3	$-CH_3$	PIB

Ví dụ:



2- Polymer mạch không gian

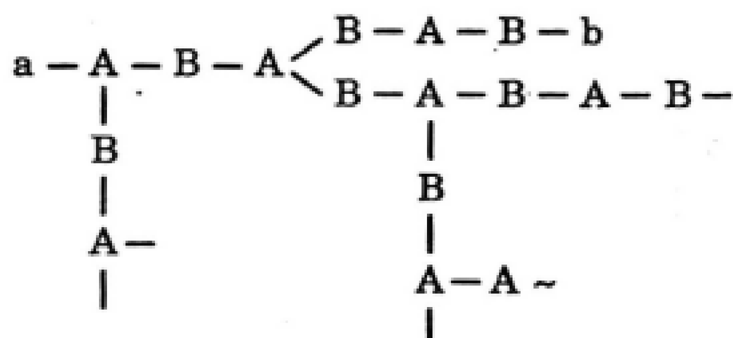
Các monomer khác nhau chứa nhiều nhóm chức theo kiểu:

a – A – a (1),

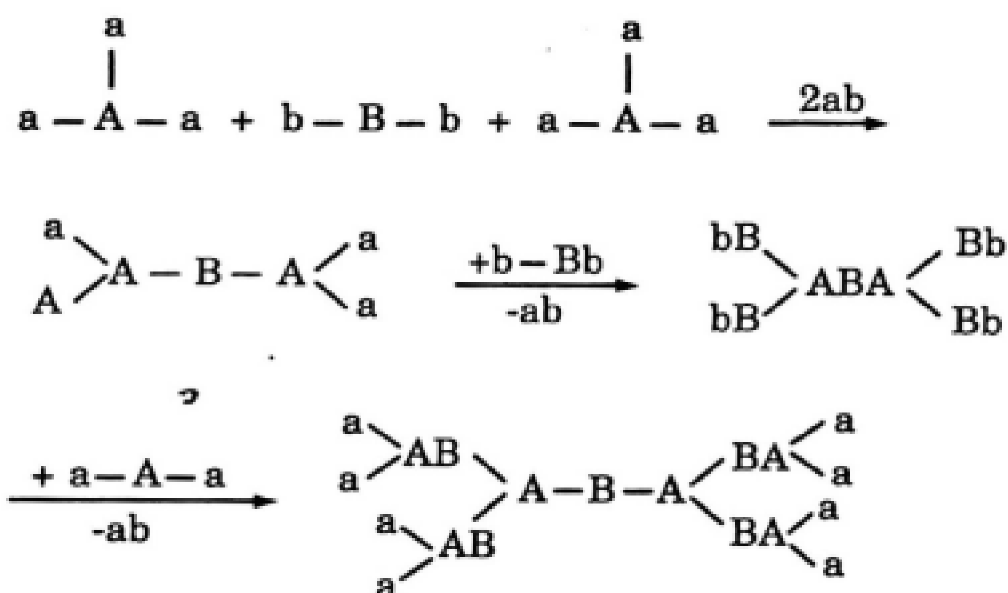
b – B – b (2) và monomer chứa ba nhóm chức:



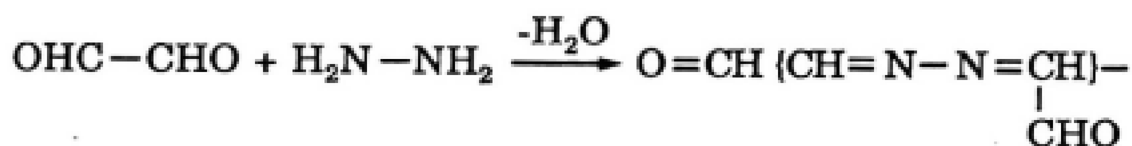
Kết hợp với nhau có khả năng tạo thành polymer theo các hướng khác nhau, hình thành polymer lưới.

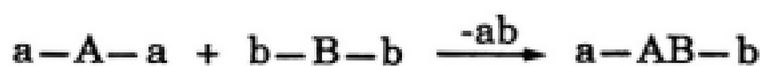


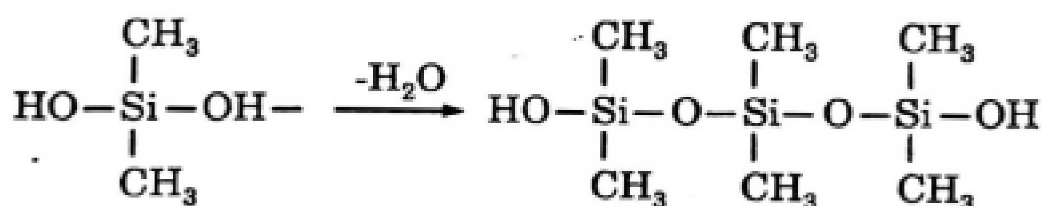
Nếu monomer:



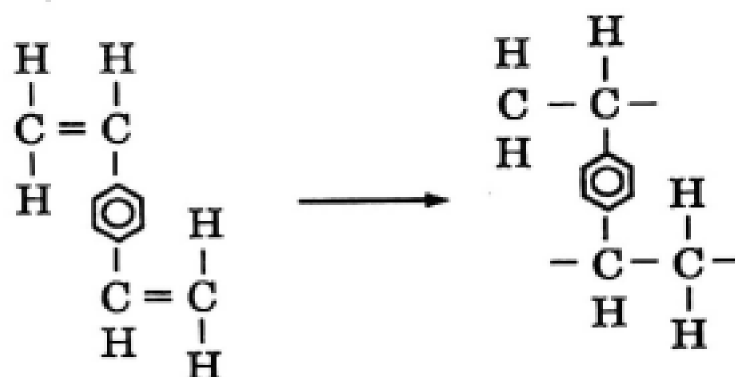
Ví dụ:



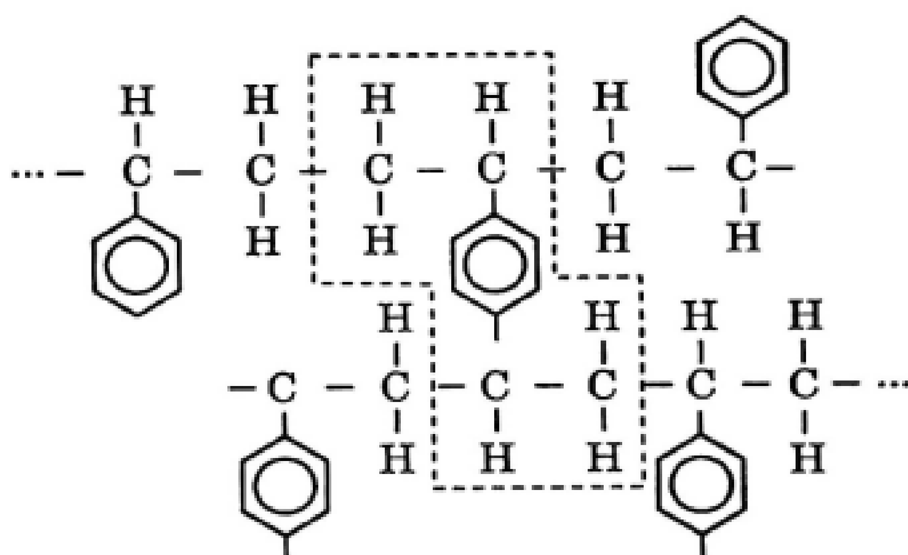




Ví dụ:



Diviryl benzen



Poly styren: không gian ba chiều

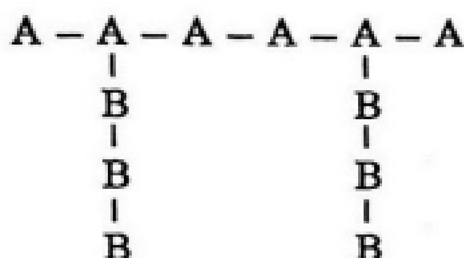
Tóm lại:

Theo ý nghĩa nào đó: Mạch thẳng là sự nối mạch về hai phía của đơn vị cấu trúc.

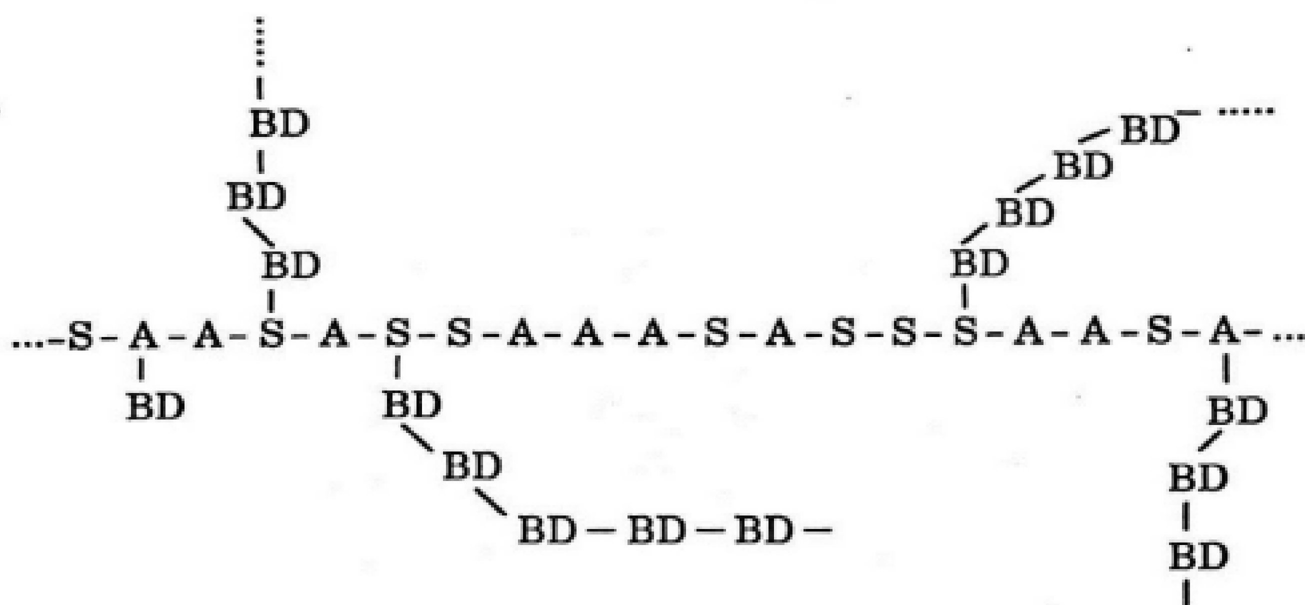
~A–A–A–A–A–A–A~: mạch thẳng từ một loại monomer

AB AB AB AB mạch thẳng từ hai loại monomer không theo quy luật

Mạch nhánh gắn theo sườn của mạch chính có chiều dài ngắn hơn mạch chính, chiều dài mạch chính có thể khác nhau theo quy luật và không theo quy luật:



Polymer có mạch nhánh hỗn tạp không theo quy luật gọi là copolymer.



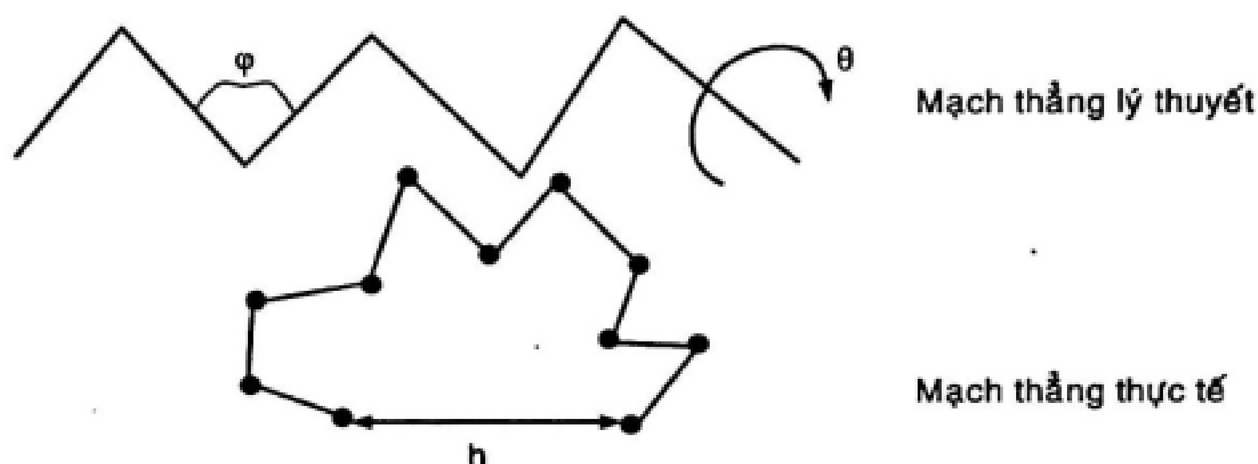
A- acrylonitrile; B- butadiene; S- styren

Sơ đồ của ABS polymers (copolymer)

Khi các mạch thẳng nối nhau qua mạch nhánh hình thành polymers ở dạng lưới (mạng không gian hai chiều) hay ở dạng khối (mạng không gian ba chiều).

Chúng ta hiểu rằng vật liệu polymer là một hệ vĩ mô. Trong thực tế, dù polymer mạch thẳng khi tổng hợp chiều dài của phân tử polymer trong vật liệu cũng khác nhau. Chiều hướng phát triển của mạch polymer cũng khác nhau, chúng uyển chuyển xen kẽ lẫn nhau, có sự biến dạng khi gia công theo các phương pháp khác nhau. Mặt khác, trong mạng polymer có thể tồn tại các dạng monomer. Polymer có phân tử thấp hơn hay các tạp chất do các phản ứng phụ hay từ nguyên liệu đưa vào.

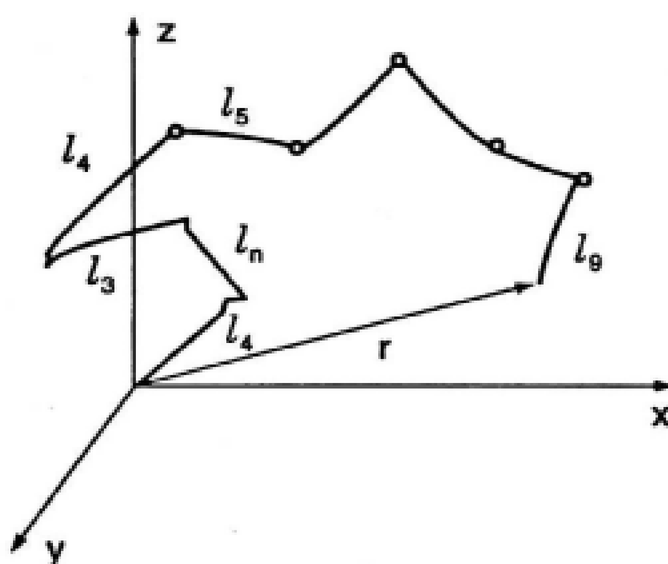
Dưới tác dụng của nhiệt, polymer mạch thẳng sẽ quay tùy điều kiện bên ngoài (H.3.2)



Hình 3.2 *Cấu trúc polymer mạch thẳng*

Để xác định chiều dài mạch polymer trên cơ sở toán vector, người ta tìm ra công thức:

$$r_T^2 = nl^2 + 2\sum_i^n l^2 \cos\hat{ij} \quad (3.1)$$



n- số nhóm cơ sở; l- khoảng cách giữa hai cacbon; $\hat{ij}$ - góc liên kết C–C

Hình 3.3 *Nguyên tắc xác định chiều dài mạch polymer*

Từ phương trình (3.1) giải gần đúng người ta tìm ra công thức:

$$r^2 = nl^2 \frac{(1 - \cos\varphi)}{(1 + \cos\varphi)} \quad (3.2)$$

φ- góc liên kết C – C. Góc φ có thể biến thiên từ 109,5° đến 120°.

Nếu góc $\varphi = 109{,}5°$ thì $\cos\varphi = -\frac{1}{3}$

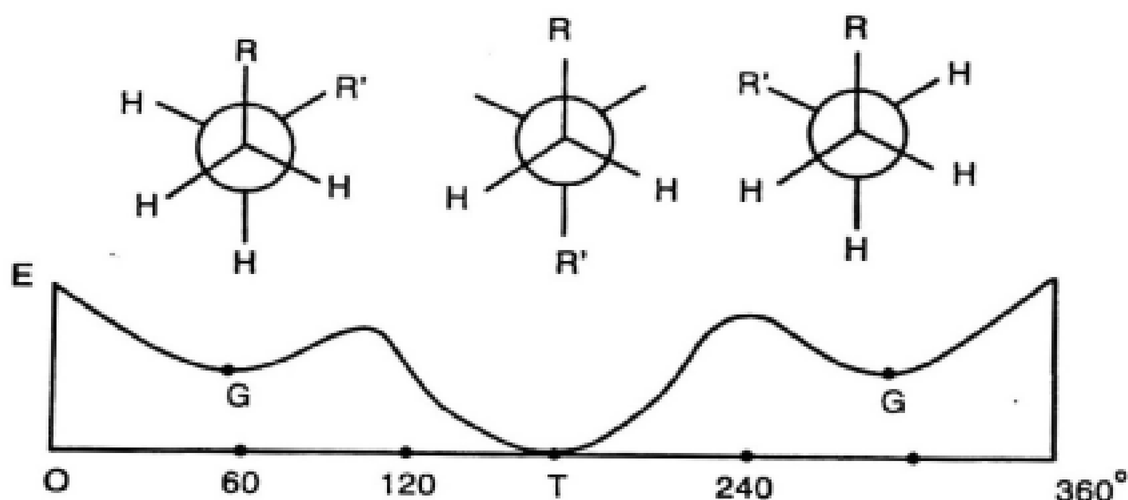
$$r^2 = 2nl^2 \quad (3.3)$$

Nếu góc $\varphi = 120°$ thì $\cos = -\frac{1}{2}$

$$r^2 = 3nl^2 \quad (3.3')$$

Dưới tác dụng dao động nhiệt không ngừng, mạch polymer có thể quay khi nhận năng lượng bên ngoài, nghĩa là chiều dài của polymer sẽ thay đổi phụ thuộc vào góc quay ϕ. Do đó công thức (3.2) phải có hiệu số hiệu chỉnh khi ϕ khác nhau.

Hình 3.4 là các vị trí R' của mạch khi quay và năng lượng quay ở các vị trí khác nhau.

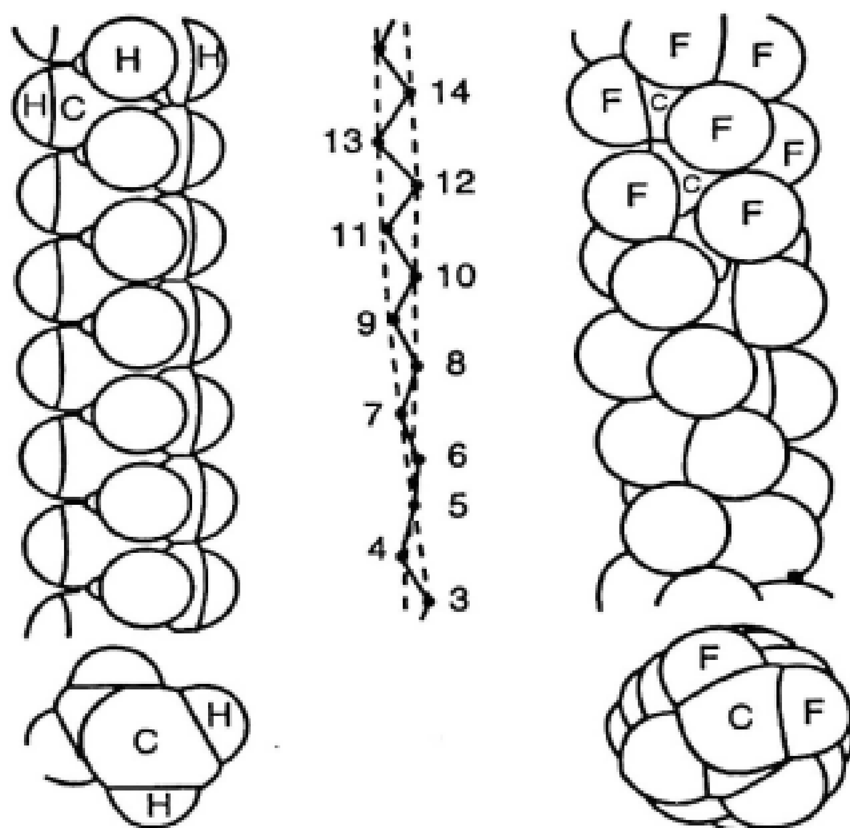


Hình 3.4

Ở vị trí T (vị trí trans) R và R' ở hai phía khác nhau khi đó φ = 120° có năng lượng quay nhỏ nhất. Khi R và R' có cùng phía khi φ = 0° hay 360° (vị trí cis) có năng lượng quay lớn nhất.

Cấu trúc hình học thể hiện trên hình 3.5, sự sắp xếp các nguyên tố C.H ở đầu và cuối mạch trong cấu trúc PE, và các nguyên tố C, E, H đầu và cuối mạch trong phân tử tetracloetylen.

Theo lý thuyết về phương trình trạng thái, diễn tả mối quan hệ của thể tích v, chiều dài r, áp suất p và nhiệt độ T. Như vậy khi T, p, r khác nhau thì v sẽ khác nhau. Do sự quay của phân tử polymer trong hai hệ phức tạp thì sẽ có hiện tượng xuất hiện hay biến mất của "giọt" cực nhỏ trong khối polymer. Hiện tượng này dẫn đến sự xuất hiện hay biến mất các giọt khí hòa tan trong khối polymer. Do đó, polymer có tính chất hai dung môi đặc biệt. Vấn đề này sẽ nhắc lại trong các chương sau.

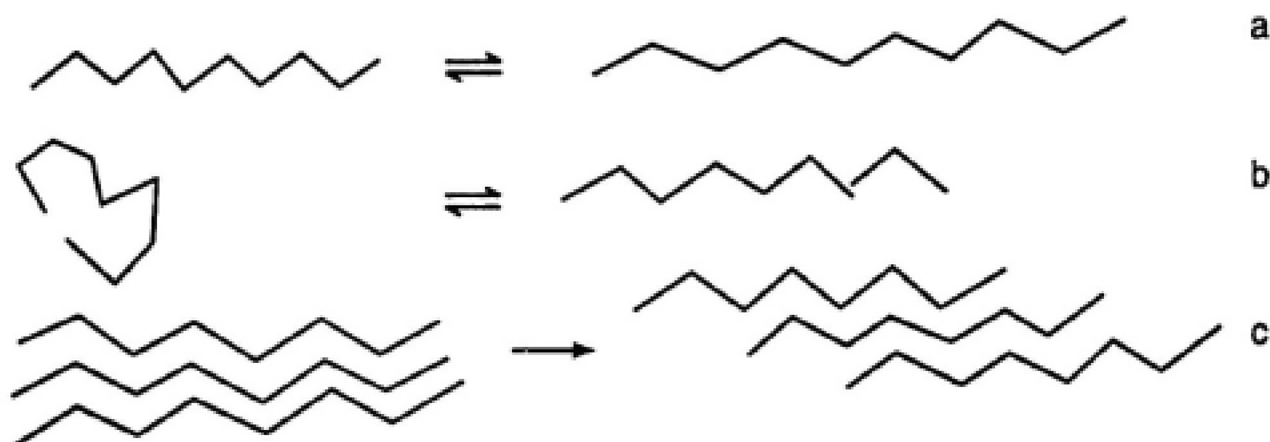


***Hình 3.5** Cấu trúc hình học của PE(a) và PF(b)*

Do cấu trúc đặc biệt của polymer nên tác dụng lực cơ học sẽ tạo nên sự biến dạng đàn hồi của polymer mạch thẳng.

Do tác dụng cơ học, polymer có thể thay đổi cấu trúc. Do đó, thay đổi thể tích v của các "giọt" trong vật liệu polymer dẫn đến các hiện tượng đã nói ở trên.

Mạch thẳng cấu trúc thực tế của nó cũng hệ không gian ba chiều. Tùy theo yêu cầu sử dụng người ta có thể cải biến cấu trúc thích hợp cho mục đích sử dụng.



Hình 3.6 Sự biến dạng đàn hồi a, b; không đàn hồi c

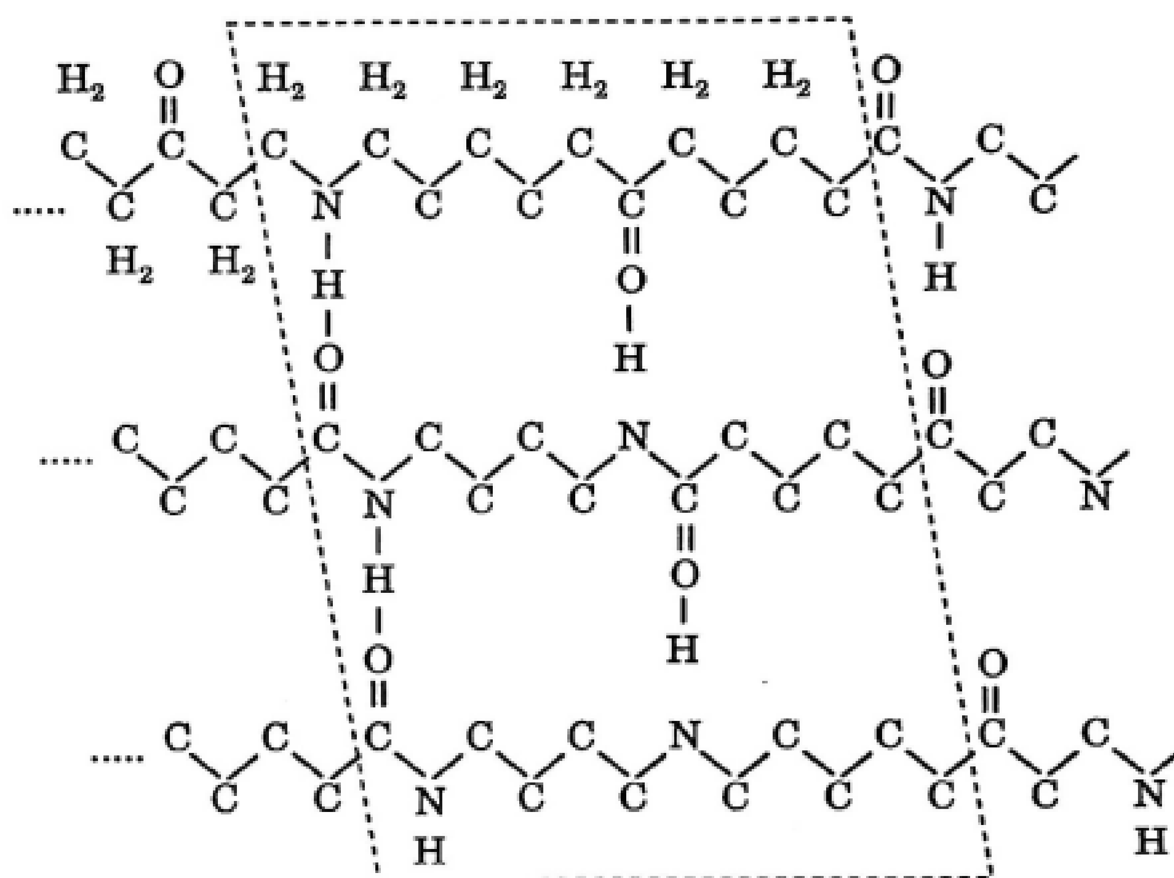
3.2.2 Cấu trúc tinh thể

Hầu hết các polymer khi gia nhiệt chuyển biến trạng thái từ từ (phân tích nhiệt vi sai), nghĩa là khả năng tạo tinh thể rất khó. Người ta nghiên cứu một số loại polymer có thể tạo tinh thể như một số hợp chất vô cơ khác. Theo nghiên cứu ở phần trước, sự phát triển tinh thể được định hướng trong không gian theo quy luật nhất định. Cấu trúc tinh thể của polymer xuất phát từ cấu trúc của ô cơ bản.

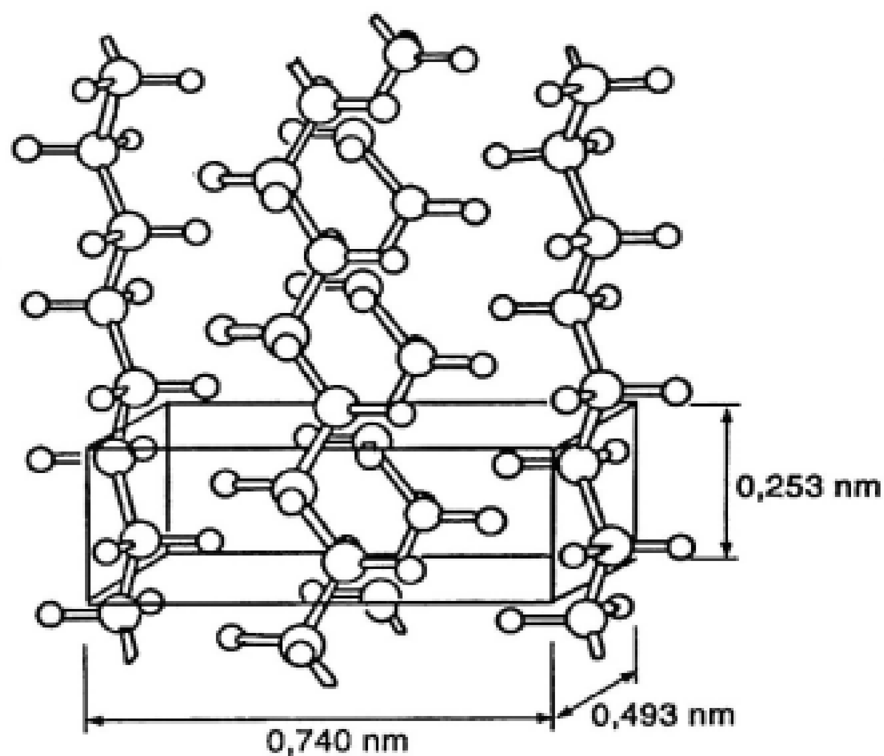
Ví dụ: Polyetylen tinh thể có cấu trúc kiểu orthorhomble (H.3.7b)

Trên hình, các mạch thẳng sắp xếp theo quy luật nguyên tử C là đỉnh của hình hộp (4 mạch C–C) các C của mạch khác của mạch khác nằm ở trung tâm các mặt hình thành khối Orthorhom dạng diện tâm FCO (Face Centered Orthorhombie)

Cấu trúc của nilon 6/6 dạng tinh thể (H.3.7a):



a)

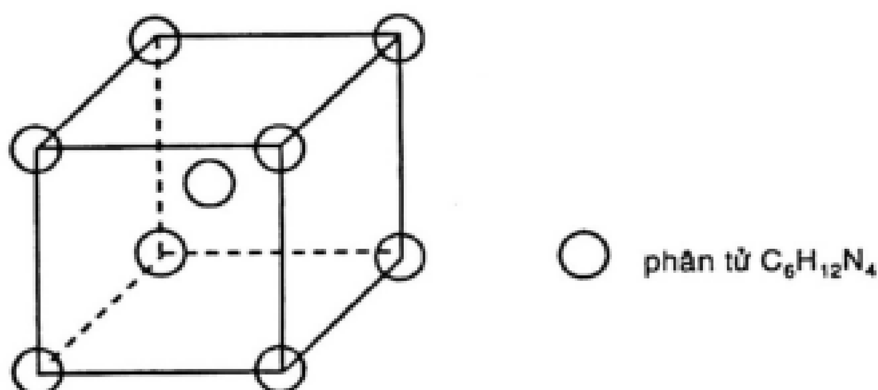


b)

Hình 3.7 *a) Cấu trúc nilon 66 dạng tinh thể*
b) Cấu trúc PE dạng tinh thể

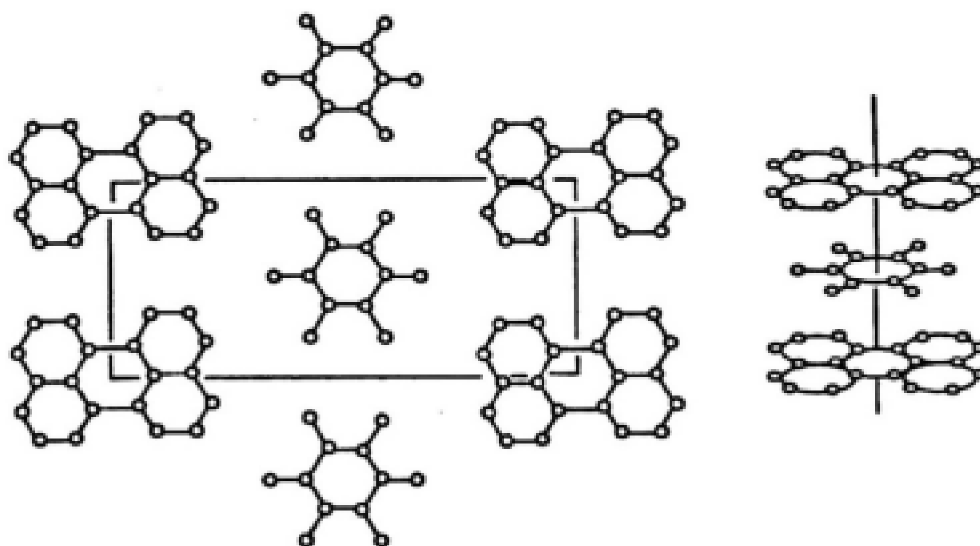
Các phân tử hữu cơ có thể xếp theo luật nhất định hình thành cấu trúc tinh thể lập phương hay sáu phương mà đỉnh của khối đó là các trung tâm của nguyên tử hữu cơ. Ví dụ: $C_6H_{12}N_4$.

Các phân tử $C_6H_{12}N_4$ tập hợp lại thành cấu trúc không gian lập phương để tâm mà mỗi nút mạng không phải là tâm của nguyên tử mà là tâm của một phân tử hữu cơ. Hình 3.8 cấu trúc không gian của $C_6H_{12}N_4$.



Hình 3.8 *Cấu trúc tinh thể của $C_6H_{12}N_4$*

Khi hỗn hợp các phân tử khác nhau cũng hình thành cấu trúc không gian theo lớp $C_{20}H_{12}$ và $C_6F_4O_2$ (floramon) ở hình 3.9



Hình 3.9 *Cấu trúc hỗn hợp phức $C_{20}H_{12}$ (pêrilen) và $C_6F_4O_2$ (Floramin)*

3.2.3 Liên kết trong vật liệu hữu cơ

Sự liên kết trong vật liệu hữu cơ bao gồm liên kết trong nội phân tử polymer, liên kết giữa các phân tử với nhau và liên kết polymer với vật liệu phụ gia...

1- Liên kết trong phân tử polymer

a- Năng lượng liên kết

Liên kết trong một chất cao phân tử bao gồm các mối liên kết



Liên kết trong mạch polymer là liên kết cộng hóa trị. Trong cầu nối giữa các nguyên tử C–C có đôi điện tử tham gia liên kết. Mỗi một nguyên tử trong vật liệu liên kết với các nguyên tử bên cạnh nó. Như vậy, theo cấu trúc của vật liệu, dạng liên kết có khác nhau. Số phối trí CN (*coordination number*) sẽ khác nhau theo kiểu cấu trúc.

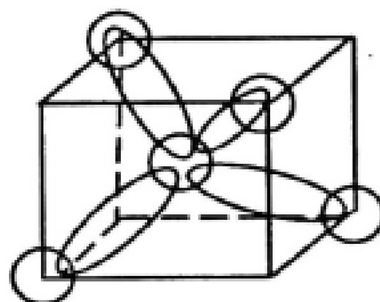
Ví dụ: Mạng kim cương có CN = 4







a)



b)

***Hình 3.10** Cấu trúc kim cương*

a) Không gian hai chiều

b) Không gian ba chiều

Có 4 C, mỗi C có 4 đầu hóa trị với 4 cacbon khác bên cạnh gần nhất. Vấn đề quan trọng là số phối trí (CN) và sự xen phủ nhau của các đám mây điện tử ấy. Nghĩa là năng lượng liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử phụ thuộc vào khoảng cách giữa hai nguyên tử, loại nguyên tử và cầu nối với nguyên tử khác.

Số cầu hóa trị cho một nguyên tử khi CN cực đại.

H	1	S	2
F	1	N	3
Cl	1	C	4
O	2	Si	4

Để phá vỡ sự liên kết một mole kim cương tiêu tốn 370.000 *J*.

Số nguyên tử cho một mole là $6{,}02.10^{23}$ (số avôgadrô). Số liên kết C–C trong mạng kim cương CN = 4 nên số cầu cho 1ô = 8 = số nguyên tử cho 1 ô. Năng lượng liên kết C–C.

$$\frac{370.000J}{6.02.10^{23}} = -0{,}61.10^{-18}\ J/1\,cầu$$

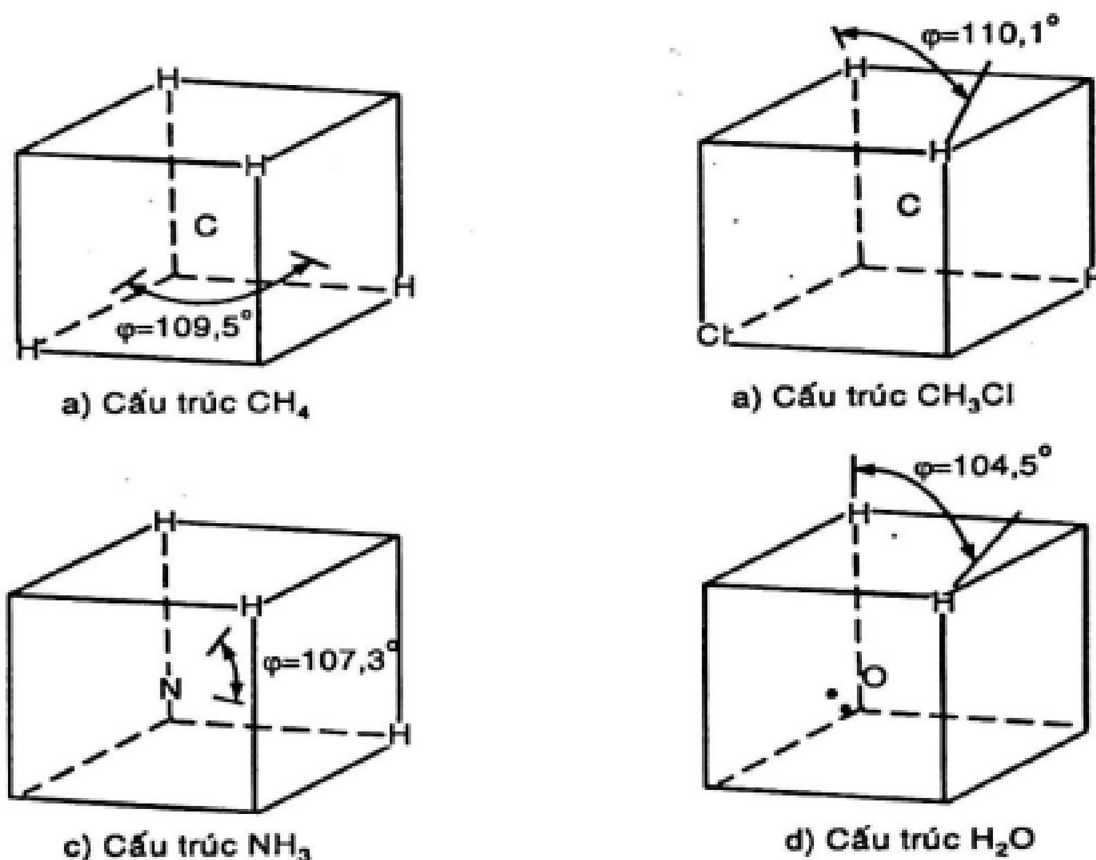
Năng lượng của liên kết:

Bảng 3.2

Cầu nối	Năng lượng KJ/mole	Năng lượng Kcal/mol	Chiều dài liên kết nm
C – C	370	88	0,154
C = C	680	162	0,13
C ≡ C	890	213	0,12
C – H	435	104	0,11
C – N	305	73	0,15
C – O	360	86	0,14
C = O	535	128	0,12
C – F	450	108	0,14
C – Cl	340	81	0,18
O – H	500	119	0,16
O – O	220	52	0,15
O – Si	375	90	0,16
N – H	430	103	0,10
N – O	250	60	0,12
F – F	160	38	0,14
H – H	430	104	0,07

b- Góc liên kết

Do vị trí sắp xếp các nguyên tử trong phân tử hay trong cấu trúc của tinh thể khác nhau có góc liên kết. Ví dụ CH_4 có orbital SP^3 y hệt nhau từ nguyên tử đến tâm của nguyên tử carbon hình thành góc liên kết 109,5° giống như kim cương C nằm ở tâm của hình lập phương như hình 3.11.



***Hình 3.11** Cấu trúc CH_4*

c- Liên kết σ và liên kết π

Mối liên kết do đám mây điện tử xen phủ nhau có mật độ cực đại ở đường nối tâm giữa hai nguyên tử thì gọi là liên kết σ. Đám mây điện tử của liên kết σ phân bố dọc theo trục nối tâm với nhau và đối xứng qua trục phép quay quanh trục đối xứng không làm thay đổi mật độ điện tử trong liên kết σ.

Các điện tử dư không nằm trong liên kết σ. Đám mây điện tử P xen phủ lẫn nhau mạnh nhất ở hai bên đường nối tâm của các nguyên tử hay phân bố trong mặt phẳng vuông góc với mặt phẳng liên kết σ. Sự xen phủ của các orbital tạo thành liên kết π nhỏ hơn liên kết σ. Vùng có mật độ điện tử cao xa hạt nhân hơn so với liên kết σ. Do đó, liên kết π kém bền hơn. Sự tồn tại liên kết π trong hợp chất cao phân tử sẽ thay đổi tính chất lý hóa của polymer.

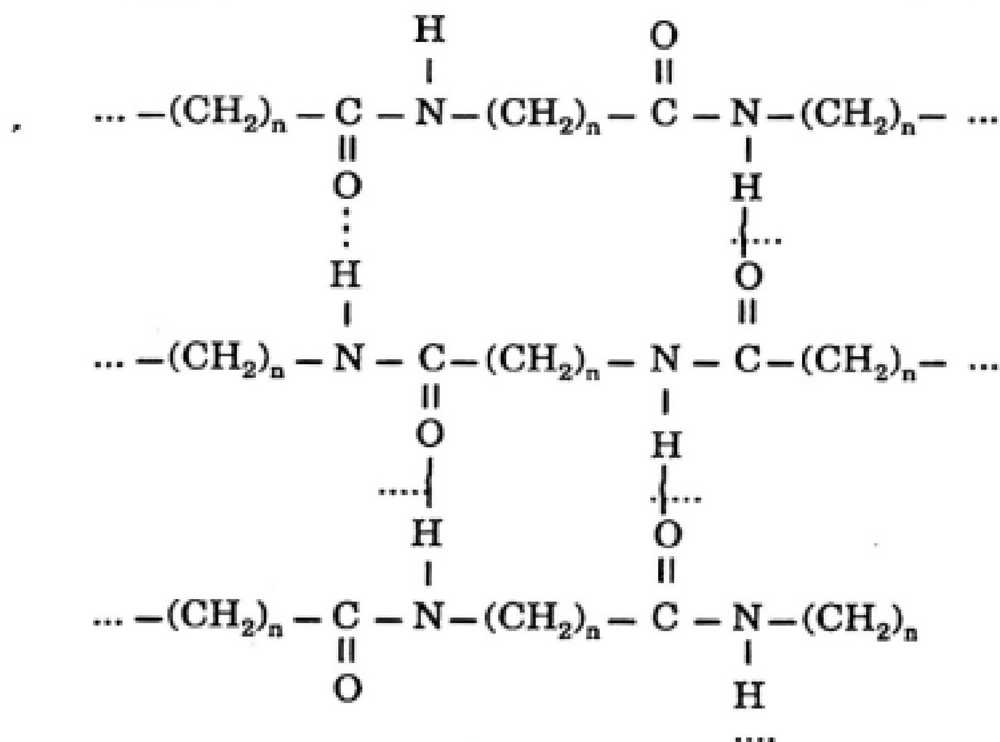
2- Liên kết các mạch polymer

Trong mạch polymer thường có chứa các nhóm có cực như sau:

Hydroxyn –OH;	Amin $-NH_2$;	Carbonyn O = C
Nitril N ≡ C –;	Carboxyl HOOC–	

Có sự phân bố không đều các điện tích trong mạch polymer xuất hiện lưỡng cực điện. Như vậy, đám mây điện tử sẽ chuyển về phía nguyên tử có độ âm điện mạnh hơn. Trong mạch cao phân tử có chứa các nguyên tử như: F O N P S đám mây điện tử lệch về phía các nguyên tử có độ âm điện mạch và trở nên tích điện âm. Do đó, chúng có thể liên kết với phần tích điện dương của mạch khác hình thành mối liên kết. Phổ biến nhất trong liên kết các mạch cao phân tử là liên kết hydro.

Ví dụ, polyamit:



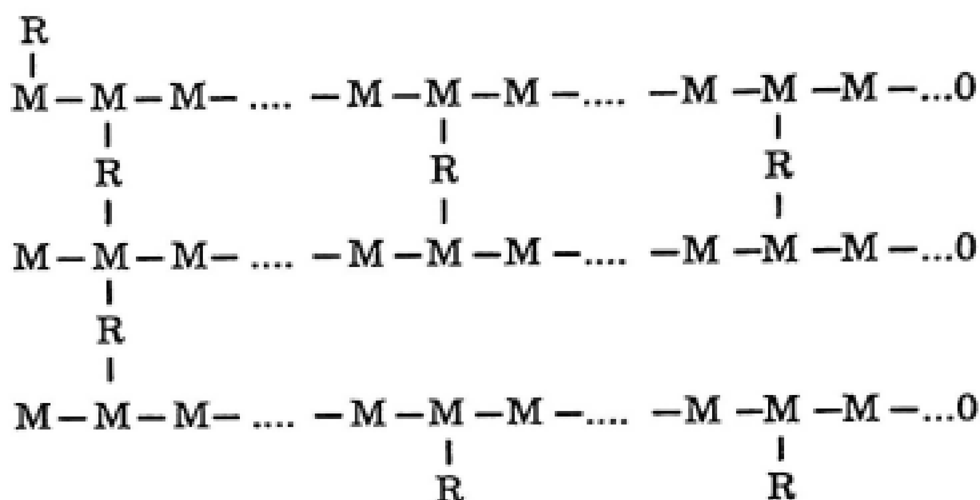
Năng lượng liên kết hydro thấp hơn nhiều so với liên kết hóa trị. Nhưng tổng toàn bộ các mối liên kết trong toàn bộ mạch cũng khá lớn. Nhờ liên kết này tăng độ bền của polymer.

Độ âm điện tương đối của các nguyên tử:

Bảng 3.3

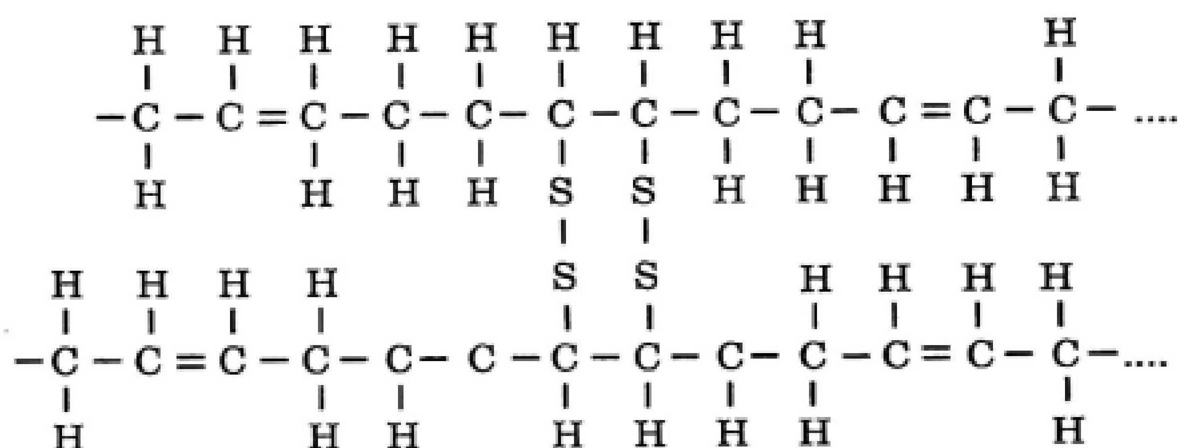
C	N	O	F	Si	P	S⁻	Cl	Ge	As	Se	Br	Sn	Sb	Te	I
2,5	3,07	3,50	4	1,8	2,2	2,6	3	1,8	2,1	2,5	2,8	1,8	1,8	2,1	2,6

Nếu tăng cường mối liên kết ngang thì sẽ giảm khả năng biến dạng dẻo của vật liệu, độ bền nhiệt cao và khó hòa tan hơn.



R là cầu nối giữa các polymer mạch thẳng thành mạch không gian hai hay ba chiều.

Ví dụ: Cao su lưu hóa: Butadien mạch thẳng kém bền nhưng khi liên kết với S thì độ bền tăng lên rất cao.



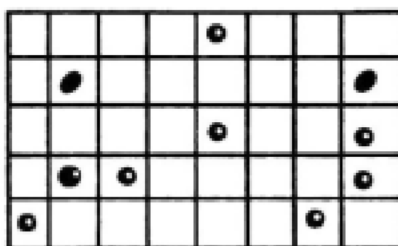
S là cầu nối giữa polymer mạch thẳng

Trong monomer, nếu các nhóm liên kết (carbon chưa no) càng gần nhau thì khoảng cách giữa các nhóm lưỡng cực càng nhỏ, "nồng độ" mắt xích liên kết càng lớn thì lực liên kết giữa các phân tử càng mạnh.

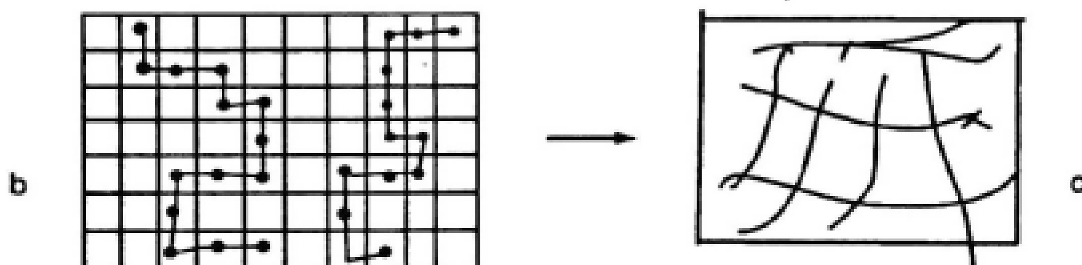
3.2.4 Liên kết trong vật liệu hữu cơ

Tùy theo phương pháp gia công khác nhau (polymer và phụ gia)... liên kết trong vật liệu hữu cơ là liên kết các mạch polymer khác nhau, liên kết polymer với vật liệu phụ gia.

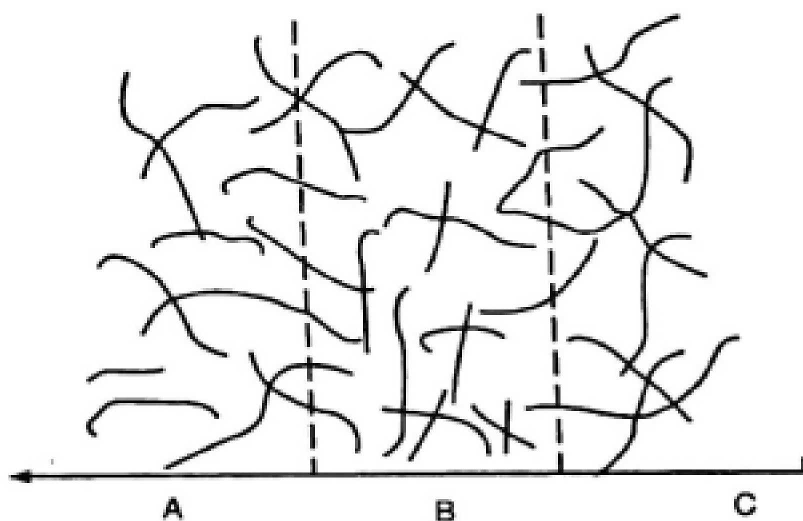
a- Như đã nêu trên, ngoài các liên kết giữa các polymer khác nhau khi tiếp xúc với nhau còn có thể có sự liên kết các chất tan (polymer mạch thẳng hay các monomer) và dung môi.



a) Sự hòa tan phân tử thấp vào dung môi



b) Sự hình thành polymer trong dung môi



c) Nhiều mạch polymer khác nhau liên kết thành khối

a- lớp polymer A; b- lớp trung gian A – C (B); c- lớp polymer C

Liên kết polymer A: (liên kết trong mạng A)

Liên kết polymer C: (liên kết trong mạng C)

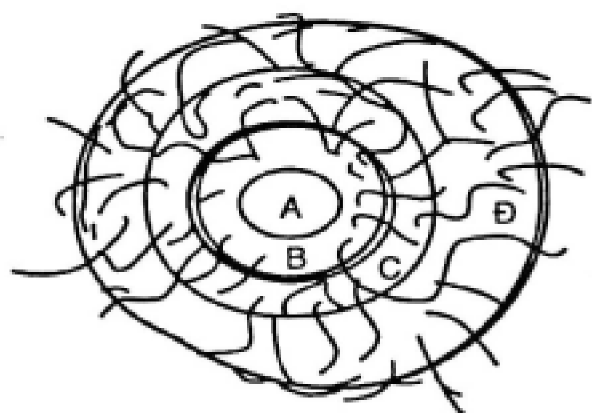
Liên kết A – C: có thể:

- Liên kết phần tích điện khác nhau giữa A và C
- Liên kết hydro giữa A và C
- Liên kết cơ học xen phủ giữa A và C

Hình 3.12 *Sự liên kết trong vật liệu polymer*

b- Liên kết polymer và phụ gia

Các hạt phụ gia có thể là có thành phần hóa là các hợp chất vô cơ, hữu cơ. Các hạt ở dạng rất mịn và thấm ướt polymer. Hạt tròn có chứa nhiều mao quản kích thước nhỏ, không đều nhau. Các polymer mạch thấp có thể chui vào các lỗ xốp đó, có thể thực hiện các dạng liên kết hóa học khác giữa polymer và phụ gia theo hình 3.13.



Lớp A: thành phần của hạt phụ gia

Lớp B: hỗn hợp giữa phụ gia và polymer mạch thấp

Lớp C: hỗn hợp giữa polymer mạch thấp và polymer mạch cao

Lớp D: liên kết polymer mạch cao với hạt bên cạnh

***Hình 3.13** Liên kết giữa polymer và phụ gia*

BÀI TẬP: CẤU TRÚC POLYMER

I- Xác định khối lượng phân tử polymer

Polymer chứa nhiều phân tử từ mạch thấp đến mạch cao nên người ta xác định khối lượng phân tử trung bình M.

Ví dụ 3.1 Trong dung dịch đường - nước trong đó một phân tử đường có chứa một phân tử nước.

$$\overline{M}_m = MC_6H_{12}O_6.0,5 + MH_2O.0,5 = 180.0,5 + 18.0,5 = 99 \quad g/mol$$

Xác định khối lượng phân tử trung bình của polymer theo hai cách:

$$\overline{M}_m = WiMi \qquad (1)$$

Wi, *Mi* là phần khối lượng và khối lượng phân tử của *i*

$$\overline{M}_n = Xi\,Mi \qquad (2)$$

Xi, *Mi* là phần mole và khối lượng phân tử của *i*.

Ví dụ 3.2 Cho bảng số liệu sau:

Bảng 3.4 *Xác định khối lượng phân tử theo (1) và (2)*

Mi	(MW)i	Wi	(Wi)(MW)i	Xi	(Xi)(MW)i
5000-10000	7500	0,12	900	0,16	1950
10000-15000	12500	0,18	2250	0,23	2875
15000-20000	17500	0,26	4550	0,24	4200
20000-25000	22500	0,21	4725	0,15	3375
25000-30000	27500	0,14	3850	0,8	2200
30000-35000	32500	0,09	2925	0,04	1300
			M_m = 19200		M_n = 15900

Ví dụ 3.3 Trong 100*g* nhựa PVAc có chứa các loại có mạch C khác nhau phân bố theo khối lượng theo bảng sau. Xác định số mer của các phân tử PVAc.

Bảng 3.5

(MW)i	Khối lượng (g)	Xi	(Xi)(MW)i
7500	12	(12.A vô)/7500	12.A vô
12500	18	(18.A vô)/12500	18.A vô
17500	26	(26.A vô)/17500	26.A vô
22500	21	(21.A vô)/22500	21.A vô
27500	14	(14.A vô)/27500	14.A vô
32500	9	(9.A vô)/32500	9.A vô
	100	0,00624.A vô	100.A vô

M_n (100.A vô)/0,00624.A vô = 16100 *g/mole*

II- Xác định số mer: cấu trúc mer

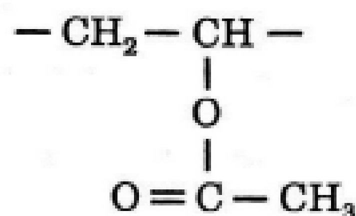
Khối lượng 1 *mer*:

Khối lượng C: 4×12 = 48

Khối lượng H: 6×1 = 6

Khối lượng O: 2×16 = 32

86g/mer



Số mer: $\frac{M_n}{M_{mer}} = \frac{16100\,g}{86\ g/mer} = 186\ mer$

Trong polymer có chứa:

g/mole	*mi(g)*
30000	3
20000	5
10000	2,5

a) Xác định khối lượng phân tử trung bình Mn.

b) Xác định phân tử trong 1*g*

Giải:

$$\frac{3g}{30000g/mole} + \frac{5g}{20000g/mole} + \frac{2,5g}{10000g/mole} = 0,0006 mole$$

0,0006 *mole* tương ứng 10,5/0,0006 = 17500 *g/mole*

Số phân tử trong 1*g*:

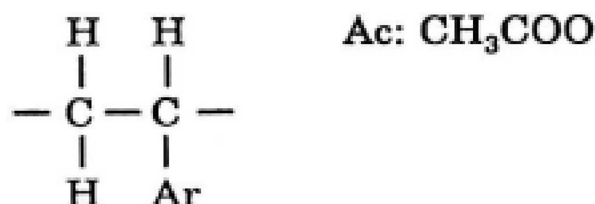
$$\frac{6,02.10^{23}}{17500} = 3,44.10^{19}\ PT/g$$

Ví dụ 3.4 Một copolymer chứa 10% nhóm cơ sở VAc và 90% nhóm cơ sở VC:

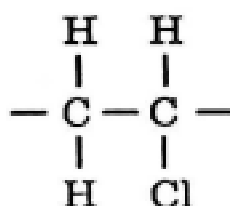
a) Xác định % khối lượng VAc

b) Xác định % khối lượng VC và Cl

Giải: Nhóm VAc:



Nhóm VC:



100 *mers* chung có 10 *mers* VAc gồm có:

$$40C + 20O + 60H$$

Khối lượng 10 mers

$$VAc = 12.40 + 16.20 + 1.60 = 860$$

100 *mers* chung có 90 *mers* VC gồm có:

$$180C + 270H + 90Cl$$

Khối lượng 90VC gồm có = 12.180 + 1.270 + 35,5.90 =

= 2160 + 270 + 3195 = 5625

$$\% \text{ khối lượng VAc} = \frac{860}{5625 + 860} = 13,3\%$$

$$\% \text{ khối lượng VC} = \frac{5625}{(5625 + 860)} = 86,7\%$$

$$\% \text{ khối lượng Cl} = \frac{3195}{(5625 + 860)} = 49,3\ \%$$

Ví dụ 3.5 Khối lượng phân tử của copolymer là 1500. Khối lượng Cl chiếm 49,3% khối lượng của VAc chiếm 13,3%. Xác định số mer của VAc và VC.

Ví dụ 3.6 Copolymer có chứa 92% khối lượng VC và 8% khối lượng VAc, tính phần mer của VAc.

Một polymer có khối lượng phân tử khác nhau. Dựa vào bảng sau để xác định khối lượng phân tử trung bình Mn.

Mi	35000	25000	15000	5000
M(g)	1,25	2,65	2	1,9

III- Xác định chiều dài phân tử

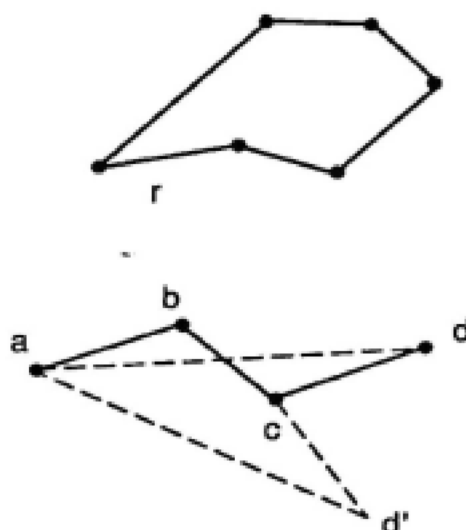
Chiều dài phân tử: mạch thẳng lý tưởng:

Công thức: $$r^2 = nl^2\left(\frac{1 - \cos\varphi}{1 + \cos\varphi}\right) \quad (3)$$

r- chiều dài phân tử polymer mạch thẳng

n- số nhóm cơ sở

l- khoảng cách C–C



khi $\varphi = 120^o$ $\cos = \frac{1}{2}$ thì $r = l\sqrt{3n}$ (4)

khi $\varphi = 109{,}5^o$ $\cos = -\frac{1}{3}$ thì $r = l\sqrt{2n}$ (5)

nếu n = 500 khoảng cách C–C là 0,154nm

- Nếu thẳng hoàn toàn thì chiều dài là

$$r = 2.n.1 = 1000.0{,}154 = 154nm$$

- Nếu hình gấp khúc $\varphi = 120^o$ chiều dài r là

$$r = 2.n.\sin 60 = 135nm$$

- Nếu quay từ d đến d' theo hình thì

$$r_1 = ad = 0{,}4nm; \quad r_2 = a.d' = 0{,}3nm$$

Ví dụ 3.7 Polyetylen có khối lượng phân tử là 22400, $d_{cc} = 0{,}154nm$

a) Chiều dài lớn nhất của phân tử khi góc liên kết C–C–C là 120°?

b) Khi nào có chiều dài nhỏ trung bình?

c) Xác định chiều dài trung bình.

Giải:

Khối lượng 1 *mer*: 12.2 + 1.4 = 28

Số mer $n = \dfrac{22400}{28} = 800\,mers$

Số cầu liên kết C–C là 1600

a) Chiều dài lớn nhất: $1600.d.\sin 60 = 210nm$.

b) Chiều dài nhỏ nhất khi đầu và cuối tiếp xúc nhau.

Chiều dài trung bình xác định theo (5)

$$r = l\sqrt{x} = 0{,}145.\sqrt{1600} = 6{,}14\,nm$$

x- số cầu C–C

Xác định theo (4)

$$r^2 = nl^2\left(\frac{1-\cos\varphi}{1+\cos\varphi}\right) \rightarrow\; r = l\sqrt{3n} = 0{,}154\sqrt{3.800} = 7{,}544\,nm$$

3.8 Cần bao nhiêu gam S cho 100*g* cao su thành phẩm để thực hiện liên kết ngang –S–S cho Butadien $(-C_4H_6-)_n$

Giải: Viết công thức cấu tạo: $(-C_4H_6-)S–S–$

1 *mer* $-C_4H_6- = 48 + 6 = 54g$

Có hai nguyên tử $S = 32 \times 2 = 64g$

Tổng: 118*g*

Tỷ lệ: $\dfrac{64}{118} = \dfrac{x}{100} \rightarrow x = 54\,g$

PHẦN II
TÍNH CHẤT VẬT LIỆU

Chương 4

TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU

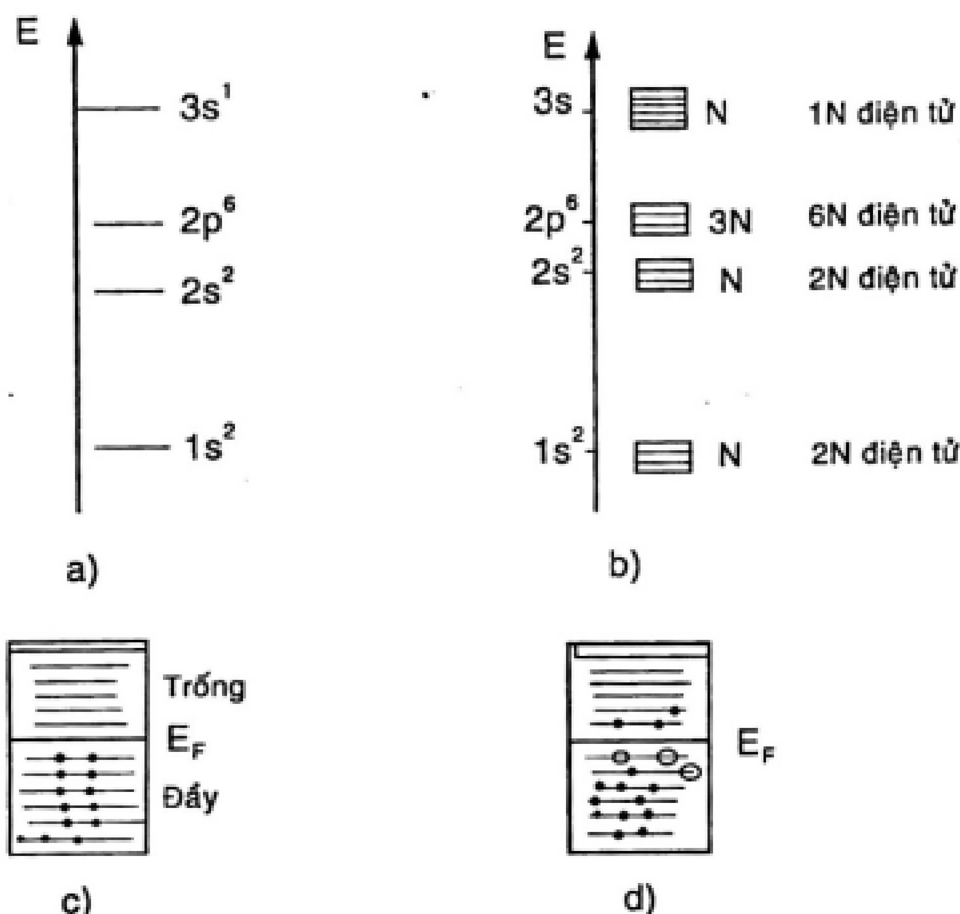
4.1 NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN

4.1.1 Điện tử trong chất rắn

Theo quan điểm Orbital phân tử (OP):

- Nếu nguyên tử cùng loại tương tác với nhau, xen phủ lẫn nhau sẽ tạo thành OP liên kết có năng lượng thấp và OP phản liên kết có năng lượng cao.
- Nếu trong hệ nhiều nguyên tử 3, 4, 5, N... nguyên tử tương tác với nhau tạo thành miền năng lượng có 3, 4, 5, N trạng thái năng lượng, từ mức năng lượng thấp nhất đến mức năng lượng cao nhất, trong đó có chứa nhiều mức trung gian. Nếu chất rắn chứa nhiều nguyên tử N sẽ rất lớn. Theo lý thuyết thì sẽ có N mức năng lượng, với số lượng lớn trong một miền hẹp thì chênh lệch nhau giữa các mức là rất nhỏ. Theo lý thuyết cơ học lượng tử, mỗi mức năng lượng chứa nhiều nhất là hai điện tử có spin ngược chiều nhau.

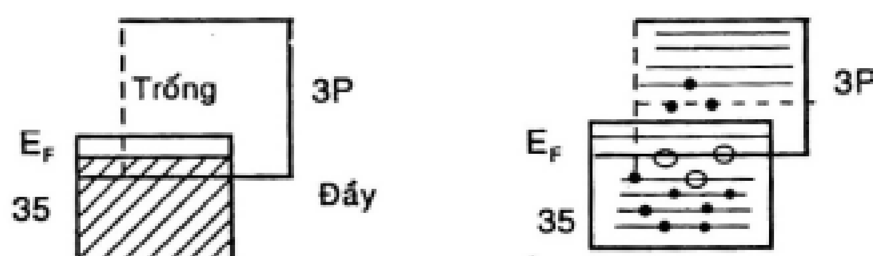
Ví dụ 4.1 Nguyên tử Na độc lập và hệ chất rắn N nguyên tử có các lớp điện tử $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.



Hình 4.1 a) Nguyên tử Na độc lập; b) Nguyên tử Na liên kết

c) T = 0 °K; d) T > 0 °K

Ví dụ 4.2 Cấu tạo các lớp điện tử của Mg: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^0$.

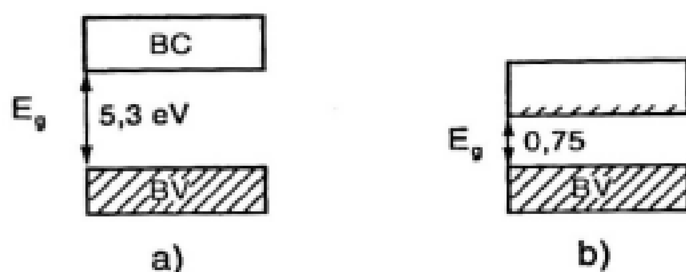


Hình 4.2 Cấu tạo điện tử lớp ngoài cùng của Mg khi T = 0 °K, T > 0 °K

Theo nguyên tắc cơ học lượng tử các miền năng lượng kế tiếp nhau, không xen phủ lẫn nhau, xuất hiện một miền không có năng lượng (không có một trạng thái của điện tử nào hay hàm xác suất tìm hạt bằng không). Miền này gọi là miền cấm hay miền năng lượng Gap (E_g). Chiều rộng của miền này tùy thuộc vào vật liệu. Các điện tử nhận năng lượng tách rời khỏi sự liên kết của hạt nhân. Nếu năng

lượng $E > E_F$ thì nằm ở miền dẫn (BC) các điện tử hoàn toàn tự do và dưới tác dụng của điện trường thì các điện tử tự do chuyển động có hướng đưa đến sự dẫn điện của vật liệu. Các điện tử có năng lượng $E < E_F$ thì nằm ở vùng đầy hay miền hóa trị (BV). Như vậy E_g sẽ quyết định tính chất, dẫn điện, bán dẫn hay cách điện của vật liệu.

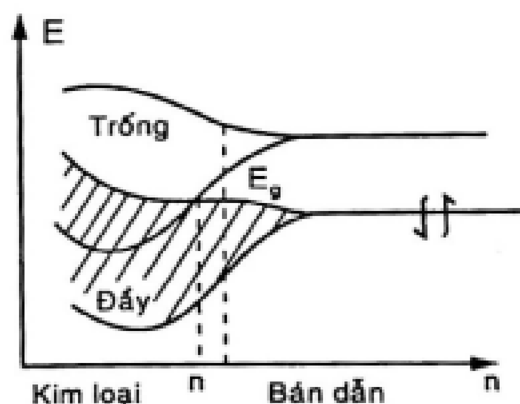
Trong kim loại như đã nêu ở trên, các điện tử từ mức thấp lên mức cao không có khe năng lượng, hay có khe rất nhỏ (H.4.1, 4.2). Còn trong vật liệu cách điện E_g khá lớn (H.4.3), điều kiện thường các điện tử không có năng lượng để nhảy lên BC mà chỉ nằm ở BV. Vật liệu là bán dẫn E_g nằm trong khoảng ~ 1 eV.



Hình 4.3 Khe năng lượng của miền cấm
a) Kim cương; b) Gemani

Vật liệu là bán dẫn ở điều kiện thường nồng độ điện tử ở BC rất nhỏ do đó độ dẫn điện rất thấp.

Theo một ý nghĩa nào đó, khi khoảng cách r giữa các nguyên tử đủ nhỏ thì khả năng xen phủ nhau rất lớn và sẽ không có khe năng lượng E_g và nếu r nằm trong khoảng nào đó, các miền năng lượng không xen phủ nhau miền đầy và trống cách nhau một khe năng lượng E_g nhỏ thì đó là bán dẫn và E_g lớn là cách điện. Nếu r khá lớn thì giống như các nguyên tử độc lập.



Hình 4.4 Quan hệ năng lượng E và khoảng cách giữa các nguyên tử

2- Hàm phân bố Fermi

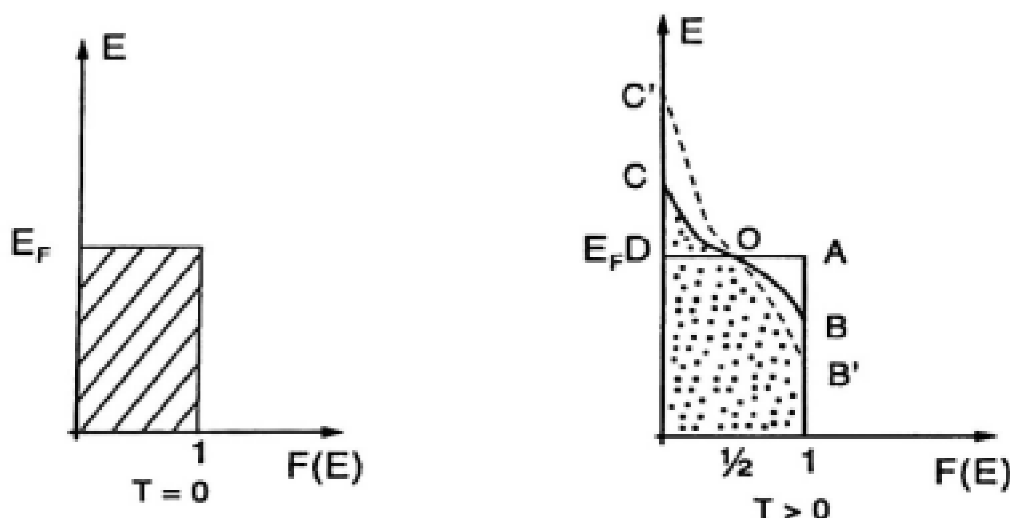
Năng lượng Fermi là năng lượng cao nhất của điện tử khi nhiệt độ 0 K, ký hiệu E_F.

Hàm xác suất về sự phân bố năng lượng điện tử theo hàm phân bố Fermi:

$$F(E) = \frac{1}{\exp\frac{E - E_F}{KT} + 1} \quad (4.1)$$

Nếu các mức năng lượng, các điện tử đều điền đầy thì $F(E) = 1$.

Nếu hàm hoàn toàn trống thì $F(E) = 0$. Trong điều kiện $T = 0$ K thì các điện tử đều nằm ở vùng đầy.



Hình 4.5 *Sự phân bố năng lượng điện tử theo hàm Fermi khi $T = 0$, $T > 0$*

Khi $T > 0$ K có một số điện tử nhận năng lượng nhảy lên mức cao hơn OAB (20^0C), OAB' (500^0C) nhảy lên, ODC (20^0C), ODC'(500^0C). Khi $E = E_F$ thì $F(E) = 1/2$.

Ví dụ: Tính toán hàm xác suất Fermi cho một điện tử chiếm giữ từ 0^0C đến 100^0C.

$$E - E_F = +0{,}2\ Ev \text{ ở } 0^0\text{C}, K = 86{,}1.10^{-6} eV/K$$

$$F(E) = \frac{1}{\exp\frac{E - E_F}{KT} + 1} = \frac{1}{\exp\frac{0{,}2\,eV}{86{,}1.10^{-6}.K} + 1}$$

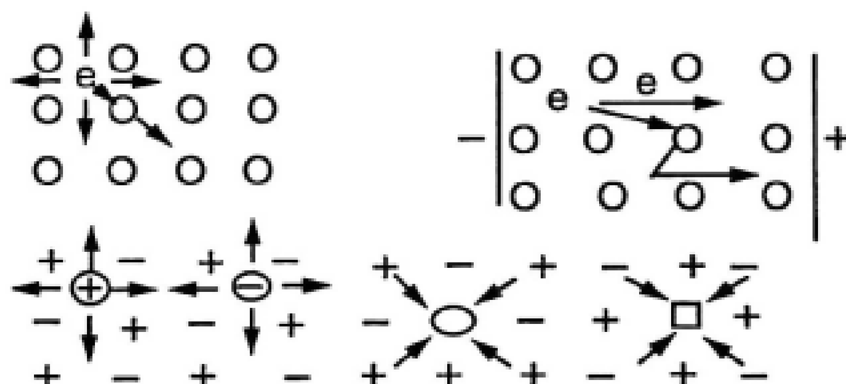
°C	K	F(E)
0	273	$0,20.10^{-3}$
20	293	$0,36.10^{-3}$
40	313	$0,60.10^{-3}$
60	333	$0,90.10^{-3}$
80	353	$1,39.10^{-3}$
100	373	$2,00.10^{-3}$

4.2 CÁC QUÁ TRÌNH DẪN ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU

4.2.1 Khái niệm chung về dẫn điện

Dẫn điện là sự chuyển động của các phần tử mang điện theo một hướng nào đó dưới tác dụng của điện trường. Điện trường tạo nên do thế điện hóa hay áp đặt trường bên ngoài.

Nếu vật liệu làm việc trong hệ cô lập (không tiếp xúc với điều kiện bên ngoài) thì các phần tử mang điện có thể dao động quanh vị trí cân bằng, hay có thể chuyển động mọi hướng. Trong trường hợp này ($\sum \bar{v} = 0$) tổng vận tốc bằng không nên không có dòng điện chạy trong mạch.



Hình 4.6 *Sự di chuyển của các phần tử mang điện khi không có và có điện trường ngoài*

- Các phần tử mang điện gồm: điện tử (điện tích = $1,6.10^{-19}C$)
- Lỗ của điện tử (the electronhole) (điện tích = $1,6.10^{-19}C$)
- Chuyển động của ion (ion dương và ion âm) điện tích = $n \times 1,6.10^{-19}C$ (n: hóa trị ion).

Thông thường các phần tử mang điện trong chất rắn gồm:

$M_i^{o}V_x^{o}h^{o}X_i^{\cdot}V_M^{\cdot}e'$ cho hợp chất MX nào đó.

4.2.2 Các định luật về dẫn điện

$$Dòng\ điện\ I = \frac{điện\ tích}{thời\ gian} \quad (4.2)$$

$$1\ Ampere = \frac{1\ coulomb}{giây} \quad (4.3)$$

Định luật Ôm: $V = IR$ (4.4)

$$R = \rho\frac{l}{A};\ \sigma = \frac{1}{\rho};\ \sigma = \frac{l}{A}.\frac{1}{V} = i\frac{l}{V} = \frac{i}{\overline{E}}$$

A là tiết diện (m^2) $\frac{V}{l} = \overline{E}$

$\overline{E}$ là gradient điện thế ($\frac{V}{m}$).

Theo phương trình chuyển động của điện tử khi tác dụng của điện trường:

$$\dot{v} = u.\overline{E}\ \frac{m}{sec} \quad u\text{: hệ số dịch chuyển } \frac{m}{sec}/\frac{v}{m} = m^2/v.sec$$

Gọi n là số phần tử mang điện tích trong đơn vị thể tích

$I = qnvA$ (q là điện tích của điện tử)

$$I = qnu\overline{E}.A \rightarrow i = qnu\overline{E} \quad (4.5)$$

$$\sigma = \frac{i}{\overline{E}} = qnu \quad (4.6)$$

$$\sigma = \frac{số\ điện\ tử}{m^3}.\frac{coulomb}{số\ điện\ tử}.\frac{m^2}{V.sec} = \frac{A}{v.m} = \Omega^{-1}.m^{-1}$$

nếu thay $n = c.\frac{mol}{m^3}$

$\sigma = z.F.C.u$; z là điện tích của ion

$F = q.N_{Avô} = 1{,}6.10^{-19} \times 6{,}02.10^{23} = 96500c$

- Phương trình khuếch tán: sự khuếch tán của điện tử n và lỗ p

$$J_n = -D_n.\frac{dn}{dx}$$

$$\overline{J_n} = q.J_n = -q(-D_n).\frac{dn}{dx} = q.D_n.\frac{dn}{dx} \quad (4.6)$$

$$\overline{J_p} = q.J_p = -q(-D_p.\frac{dp}{dx}) = -q.D_p.\frac{dp}{dx} \quad (4.7)$$

$$\frac{D_n}{U_n} = \frac{D_p}{U_p} = \frac{KT}{q}$$

$$K = 1,38.10^{-16}\frac{erg}{K} = 86,1.10^{-6}\frac{eV}{K} = 13,8.10^{-24}\frac{J}{K}$$

$$\sigma = q.n.U_n + qp.U_p \quad (4.8)$$

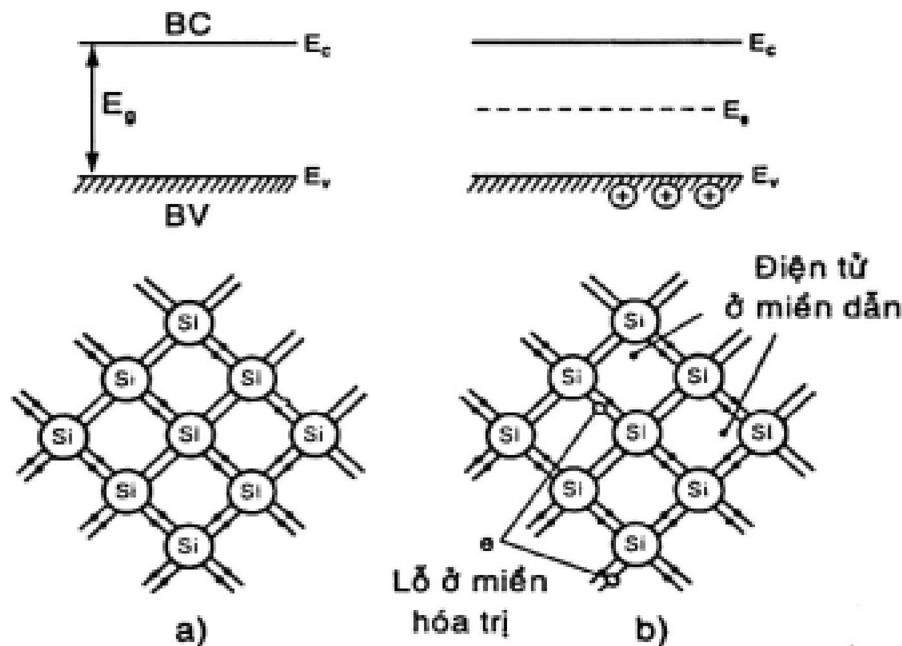
Nếu $n = p$ thì:

$$\sigma = q.n.(U_n + U_p) \quad (4.9)$$

4.3 DẪN ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU BÁN DẪN

Bán dẫn nguyên chất ở 25^0C

$$n = p = 2,5.10^{19}\exp(\frac{-E_g}{2KT}) \quad E_g = 0,5\ eV - 3\ eV \quad (4.10)$$



Hình 4.7 Sự dẫn điện của bán dẫn nguyên chất

a) Khi $T = 0$, $E_g >> KT$, $n = p = 0$

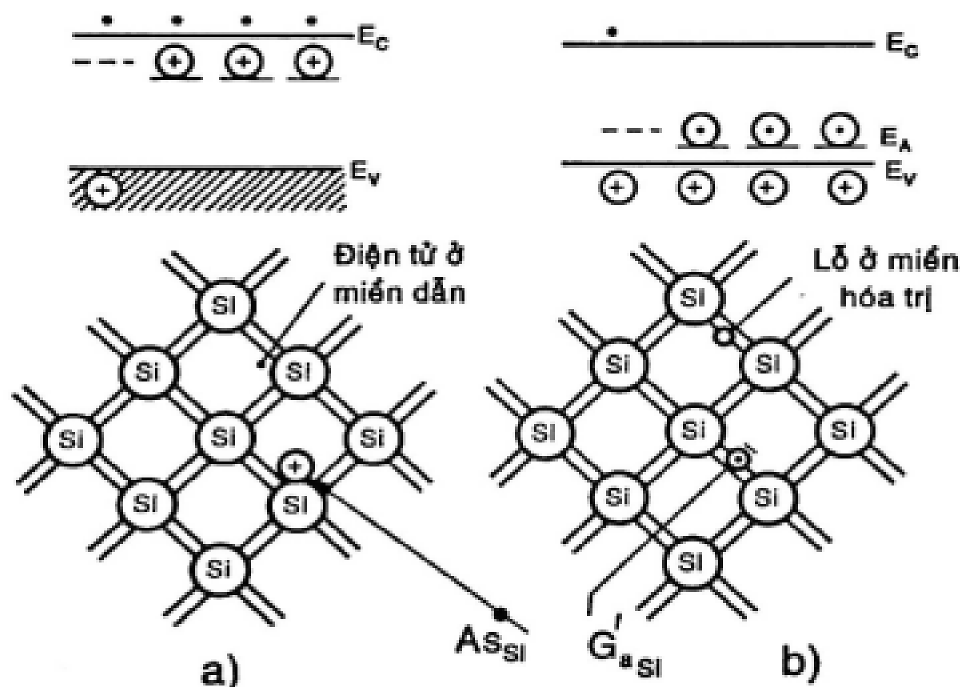
b) Khi $T > 0$, $E_g = 0,5 - 3eV$, h^o ở miền hóa trị, e' ở miền dẫn

Dòng điện trong bán dẫn do các chất mang điện (phần tử dẫn) các điện tử từ miền hóa trị BV lên vùng dẫn BC để lại lỗ trống *h* ở miền hóa trị. Dưới tác dụng của điện trường e' và h$^{\bullet}$ sẽ chuyển động có hướng theo hai chiều khác nhau: Si: .....$3s^2 3p^2$; Ge: .....$4s^2 4p^2$

Khi có phụ gia:

- Phụ gia donor: "cho". As: $4s^2 4p^3$
- Phụ gia acceptor: "nhận". Ga: $4s^2 4p^1$, Ir: $5s^2 5p^1$

Phụ gia donor: $As \rightarrow As_{si}^{o} + e'$; phụ gia acceptor: $Ga \rightarrow Ga_{si}' + h^{o}$



Hình 4.8 *Sự dẫn điện của bán dẫn khi có phụ gia*
a: donor và b: acceptor

Mạng tinh thể *Si* khi có phụ gia *As* (H.4.8a), đó là phụ gia donor.



$$As \rightarrow As_{si}^{o} + e' \qquad (4.11)$$

Khi As_{si}^{o} nằm trong mạng tinh thể không thể di chuyển dưới tác dụng của điện trường nên chỉ có *n* di chuyển gọi là bán dẫn kiểu *n*.

$$\text{Số điện tử } n = n_i + n_e \qquad (4.12)$$

n_i điện tử ở vùng dẫn khi nguyên chất, n_i gọi là điện tử bán dẫn intrinsic.

n_e điện tử ở vùng dẫn khi có phụ gia, n_e gọi là điện tử extrinsic.

Ta có $n_e = N_{D^+} = As^o_{si}$ (4.13)

$As^o_{si} = N_{D^+}$ là nồng độ của ion donor.

Nếu $n_i << n_e$ (4.14)

thì $n = n_e$ (4.15)

$\sigma = q.n.U_n$ (4.16)

Khi phụ gia Ga gọi là phụ gia acceptor: $Ga \rightarrow Ga'_{si} + h'$ (H.4.9b)

Vì As^o_{si} nằm trong mạng tinh thể nên không di chuyển, còn h^o ở vùng hóa trị sẽ di chuyển trong điện trường tạo nên dẫn điện kiểu p (dẫn lỗ).

$$p = p_i + p_e \quad (4.17)$$

p_i - nồng độ lỗ nằm ở miền hóa trị khi nguyên chất (intrinsic hole)

p_e - nồng độ lỗ ở miền hóa trị khi có phụ gia (extrinsic)

$$Ga \rightarrow Ga'_{si} + h^o = N_{A^-} \quad (4.18)$$

$$p_e = N_{A^-} = N_A \quad (4.19)$$

N_{A^-} là nồng độ của ion acceptor.

Khi $p_i << p_e$ (4.20)

thì $\sigma = qpU_p$ (4.21)

Bán dẫn chỉ do lỗ gọi là bán dẫn kiểu p.

Định luật tác dụng khối lượng:

$$n = ni = pi = p; \quad np = n_i^2$$

$$n = n_e = N_{D^+}\ ; \quad p = \frac{n_i^2}{n} = \frac{n_i^2}{N_D}$$

$$p = p_e = N_{A^-}\ ; \quad n = \frac{n_i^2}{N_{A^-}} = \frac{n_i^2}{N_A}$$

Độ dẫn điện của bán dẫn phụ thuộc vào nhiệt độ.

Khi bán dẫn nguyên chất: $[e'] + [h^o] \Leftrightarrow 0$

$$[e'][h^o] = K\exp - \frac{E_g}{kT} \quad (4.22)$$

$$[e'] = [h^o] = \sqrt{k}\exp - \frac{E_g}{2kT} \quad (4.23)$$

Nồng độ điện tử nằm ở miền dẫn phụ thuộc vào E_g và nhiệt độ T. Nếu một loại vật liệu nhất định thì E_g là cố định nên nồng độ dẫn phụ thuộc vào T hay:

$$n = n_o.\exp - \frac{E_g}{2KT} \quad (4.24)$$

Theo phương trình độ dẫn điện của bán dẫn $\sigma = q.n.U_n + qp.U_p$ thì độ dẫn điện phụ thuộc vào nồng độ điện tử hay lỗ.

Nếu T = const thì n_i p U_n U_p là không đổi.

Ví dụ: *Ge* là bán dẫn khi t = 573 K thì:

$n = n_i = 2,5.10^{13} cm^{-3}$
$U_n = 3800\ cm^2V^{-1}s^{-1}$
$U_p = 1800\ cm^2V^{-1}s^{-1}$

Khi tăng nhiệt độ thì nồng độ dẫn sẽ tăng theo (4.23) và U_n cũng tăng theo.

$$U_n = U_o.\exp - \frac{E_m}{KT} \quad (4.25)$$

E_m là năng lượng dịch chuyển.

Vật liệu dẫn điện tốt thì E_g và E_m phải nhỏ.

- Khi có phụ gia, nếu phụ gia donor theo (4.15) và (4.16)

$$n_e = N_D = K'\exp - \frac{E_D}{KT} \quad (4.26)$$

Kết hợp (4.26) (4.25) vào (4.16) ta có:

$$\sigma = q[(K'\exp - \frac{E_D}{KT})(U_0\exp - \frac{E_m}{KT})] \quad (4.27)$$

Nếu E_m rất nhỏ thì (4.27) có thể viết:

$$\sigma = \sigma_0\exp - \frac{E_D}{KT} \quad (4.28)$$

Độ dẫn điện khi phụ gia donor phụ thuộc nhiều vào năng lượng donor, nhiệt độ.

Nếu phụ gia acceptor thì:

$$n_p = N_A = K'' \exp \frac{-E_A}{KT} \tag{4.29}$$

Cũng lý luận như trên:

$$\sigma = \sigma_0 \exp . \frac{-E_A}{KT} \tag{4.30}$$

Độ dẫn điện khi phụ gia acceptor phụ thuộc nhiều vào năng lượng acceptor và nhiệt độ.

4.4 TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA CÁC HỢP CHẤT VÔ CƠ

Các hợp chất vô cơ như muối, oxyt... có thể có nhiều hình thức dẫn. Nói chung, đại đa số là những chất dẫn điện kém vì chiều rộng của khe E_g khá lớn.

Ví dụ:

Các hợp chất		Các hợp chất		Các hợp chất	
A^IB^{VII}	E_g(eV)	$A^{II}B^{VI}$	E_g(eV)	$A^{III}B^V$	E_g(eV)
LiF	11	ZnO	3,4	AlP	3,0
NaF	12,5	ZnS	3,8	AlAs	2,3
LiCl	9,5	ZnSe	2,8	AlSb	1,5
NaCl	8,5	ZnTe	2,4	GaP	2,3
NaBr	7,5	CdO	2,3	GaAs	1,4
KF	11	CdS	2,45	GaSb	0,7
KCl	8,5	SdSe	1,80	InP	1,3
KBr	7,5	CdTe	1,45	InSb	0,2
KI	5,8	PbS	0,37	βSiC	2,2
		PbSe	0,27	αSiC	3,1
		PbTe	0,33		

Tùy theo điều kiện nhiệt độ và môi trường có khả năng có 4 vùng dẫn khác nhau:

Vùng 1: $V_x^o \Leftrightarrow e'$ hay $M_i^o \Leftrightarrow e'$ dẫn hỗn hợp

Vùng 2: $V_x^o \Leftrightarrow V_M'$ $X_i' = V_x^o$ $M_i^o \Leftrightarrow V_M'$ dẫn ion

Vùng 3: $X_i' = h^o$ $V_M' = h^o$ dẫn hỗn hợp

Vùng 4: $h^o = e'$ dẫn điện tử

Độ dẫn điện không cao như kim loại hay chất dung dịch điện giải nhưng hình thức dẫn rất phong phú. Tùy theo điều kiện có thể chuyển từ hình thức dẫn này sang hình thức dẫn khác. Tùy theo cấu trúc tinh thể, cấu hình các đám mây điện tử mà vật liệu vô cơ có thể dẫn như một kim loại, có thể dẫn như bán dẫn kiểu n hay p và có thể dẫn như chất điện giải (chất điện giải rắn dẫn ion). Dù hình thức nào vẫn tuân theo các định luật về dẫn điện:

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e + \sigma_h \qquad (4.31)$$

Khi $\sigma_e = \sigma_h = 0$ thì $\sigma = \sigma_i$

Khi $\sigma_i = 0$ thì $\sigma = \sigma_e + \sigma_h$

Các hợp chất vô cơ dẫn điện như kim loại và bán dẫn.

TiO, VO: dẫn điện như kim loại, độ dẫn điện $\sigma_{25^\circ C} \doteq 10^3 \Omega^{-1} cm^{-1}$

Cu_2O, MoO_2: bán dẫn

NiO, CuO: vật liệu cách điện

Fe_2O_3, LiV_2O_4: dẫn điện như kim loại

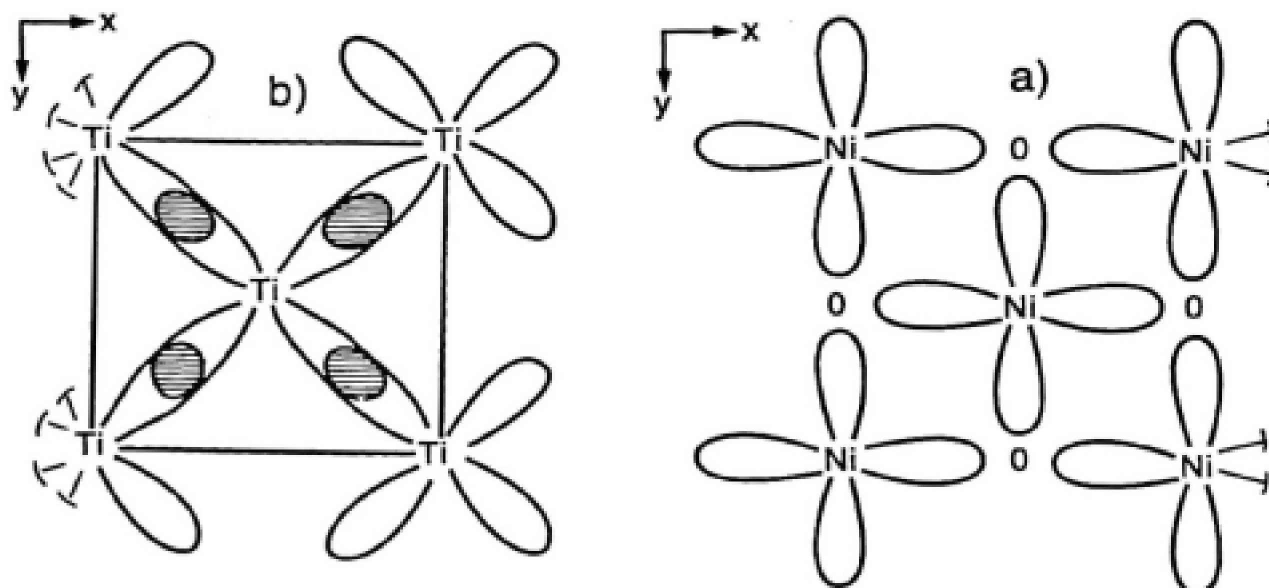
Mn_3O_4, $LiMn_2O_4$: cách điện, bán dẫn.

Tại sao oxyt kim loại có thể dẫn điện như kim loại và có thể là cách điện.

Chúng ta so sánh TiO, VO: Cấu trúc tinh thể giống NiO (mạng tinh thể giống như NaCl) nhưng TiO và VO dẫn điện như kim loại, còn NiO là cách điện. Trong các oxyt kim loại nằm trong nhóm chuyển tiếp có nhóm electron d không tham gia liên kết. Tùy theo cấu trúc số phối trí mà tính chất điện và từ của các oxyt này sẽ khác nhau. Theo lý thuyết Trường tinh thể và lý thuyết về Năng lượng ổn định của trường tinh thể electron d nằm ở mức năng lượng cao, và mức năng lượng thấp, phụ thuộc vào cấu trúc. Nếu cấu trúc octa thì 5 orbital d có 2 orbital $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} nằm ở mức năng lượng cao e_g, còn 3 orbital $d_{xy}d_{xz}d_{yz}$ nằm ở mức năng lượng thấp t_{2g}. Nếu cấu trúc kiểu tetra thì có 3 orbital $d_{xy}d_{xz}d_{yz}$ nằm ở mức cao t_{2g} còn $d_{x^2-y^2}$, d_{x^2} nằm ở mức thấp e_g.

Những electron *d* nằm ở mức cao không tham gia liên kết và có thể nằm ở trạng thái độc thân, do đó có thể mang tính chất đặc biệt.

Để giải thích NiO không dẫn điện, người ta thấy rằng Ni^{2+} có 2 electron d nằm ở mức $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} xen phủ với orbital anion p của oxy.



Hình 4.9 *Cấu trúc đám mây điện tử của NiO (a) và TiO (b)*

Sự không có sự xen phủ giữa các orbital d của Ni trong NiO, nghĩa là không có điện tử tự do ở miền dẫn.

Mặt khác TiO: electron 3d có mức cao ở $d_{xy}d_{yz}d_{xz}$. Có 2 electron d xen phủ nhau h (b) đưa đến độ dẫn điện cao trong TiO. Trong Fe_3O_4 và Mn_3O_4 có tính chất điện khác nhau.

Cấu trúc của Fe_3O_4:



$$[Fe^{3+}]_{Tetra}[Fe^{2+}, Fe^{3+}]_{octa}O_4 \quad \text{ô cơ bản: } [Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4]8$$

Cấu trúc của Mn_3O_4:



$$[Mn^{2+}]_{Tetra}[Mn^{3+}]_{octa}O_4$$

Trong cấu trúc Fe_3O_4: Fe^{2+} và Fe^{3+} ở vị trí octa, khoảng cách giữa hai ion Fe^{2+} và Fe^{3+} gần nhau, do đó điện tử có thể chuyển từ $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ hay lỗ chuyển từ Fe^{3+} đến Fe^{2+}, do đó dẫn đến sự dẫn điện của Fe_3O_4.

Trong hợp chất Mn_3O_4: khoảng cách giữa Mn^{2+} ở vị trí Tetra và Mn^{3+} ở vị trí octa cách nhau lớn hơn giữa hai vị trí octa, do đó khả năng chuyển điện tử và lỗ khó xảy ra.

Trong trường hợp:



$$[Li^+]_{Tetra}[Mn^{3+}, Mn^{4+}]_{octa}O_4 \text{ và } [Li^+]_{Tetra}[V^{3+}, V^{4+}]_{octa}O_4$$

Cấu trúc như nhau, mức độ oxy hóa như nhau (+3) và (+4) nhưng sự xen phủ giữa các orbital d khác nhau. Trong trường hợp Vanadi: sự xen phủ cao hơn so với Mn nên $Li_2V_2O_4$ dẫn điện như kim loại, còn $LiMn_2O_4$ có đặc trưng như bán dẫn.

Các hợp chất vô cơ là bán dẫn: Trong vài kim loại ở nhóm chuyển tiếp có những nguyên tố có mức độ oxy hóa khác nhau, nó có tính dẫn điện. Các hợp chất điển hình:



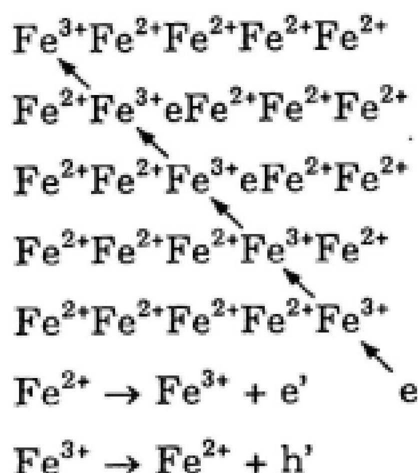
$$Fe_{(1-3x)}O \quad 0 < x \leq 0{,}1$$



Công thức: $(Fe^{2+}_{(1-3x)}, Fe^{3+}_{2x})O$ hay $(Fe^{2+}_{(1-3x)}, Fe^{3+}_{2x}V_x)O$

Trong mạng tinh thể có Fe^{3+}, Fe^{2+} và trống của Fe^{2+}. Đây là bán dẫn kiểu *p*.

Cơ chế dẫn:



Đây là bán dẫn kiểu *p* vì rằng: quá trình chuyển điện tử này xảy ra như sự di chuyển Fe^{3+} (lỗ) từ trái sang phải như trong hình.

Trong trường hợp tương tự: NiO là một chất cách điện, nhưng khi nung nóng 1000^0C thì oxyt này có màu đen và giảm khối lượng. Khi có mặt oxyt niken (NiO) màu đen, độ dẫn điện tăng.



Thành phần sản phẩm lúc bấy giờ là: $Ni^{2+}_{(1-3x)}Ni^{3+}_{2x}V_xO$

Cũng như sắt oxyt niken ở dạng này là bán dẫn kiểu *p*, vì rằng Ni tồn tại hai mức oxy hóa:



$$Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+} + e'; \quad Ni^{3+} \rightarrow Ni^{2+} + h^o$$

nhưng độ dẫn điện không ổn định vì rằng thành phần ion Ni^{3+} sẽ thay đổi. Để khống chế nồng độ Ni^{3+}, người ta cho chất phụ gia Li_2O tạo thành dung dịch rắn kiểu thay thế.



$$4NiO + Li_2O \rightarrow 2Li'_{Ni} + 2\left[Ni^{3+}_{Ni^{2+}}\right]^{o} + 5O_o + 2Ni^{2+}_{Ni^{2+}} \qquad (4.32)$$

Thành phần dung dịch rắn: $Li_xNi^{2+}_{(1-2x)}Ni^{3+}_xO$. Nồng độ Ni^{3+} phụ thuộc vào hàm lượng Li. Như vậy dẫn điện σ phụ thuộc vào nồng độ của Li^+:

Ở 25°C: $\sigma = 10^{-10}\Omega^{-1}cm^{-1}$ x = 0

$\sigma = 10^{-1}\Omega^{-1}cm^{-1}$ x = 0,1

Khi ZnO thừa kim loại: $Zn_{(1+x)}O$

0 < x << 1

 $Zn^{2+}OZn^{2+}O^{2-}$  $Zn^{+}OZn^{2+}O^{2-}$

 Zn^{+}

 $OZn^{2+}O^{2-}Zn^{2+}$  $O^{2-}Zn^{2+}O^{2-}Zn^{2+}$

 Zn^{+}

 $Zn^{2+}O^{2-}Zn^{2+}O^{2-}$  $Zn^{+}OZn^{2-}Zn^{2+}$

 $O^{2-}Zn^{2+}O^{2-}Zn^{2+}$  $O^{2-}Zn^{2+}O^{2-}Zn^{2+}$

 ZnO

 $Zn^{+} \rightarrow Zn^{2+} + e$  $Zn^{2+}_{(1-x)}Zn^{+}_{2x}O$

Zn^{+} vào vị trí là donor nên bán dẫn này là bán dẫn kiểu n.

4.5 TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU HỮU CƠ

Đa số các vật liệu hữu cơ sử dụng là chất cách điện vì E_g rất lớn, hầu như vùng dẫn không có điện tử tự do vì các điện tử liên kết bền với nguyên tử trong mạch polymer. Độ dẫn điện thường rất nhỏ ($10^{-13} - 10^{-19}\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) cho nên nó là vật liệu cách điện. Tính chất vật lý quan trọng của vật liệu hữu cơ là:

- Không có lỗ xốp, nếu màng mỏng thì khí và ẩm khó khuếch tán qua màng.
- Hòa tan trong một số dung môi.
- Biến dạng khi tác dụng lực bên ngoài.
- Biến tính do tác động của môi trường (hóa học, nhiệt).

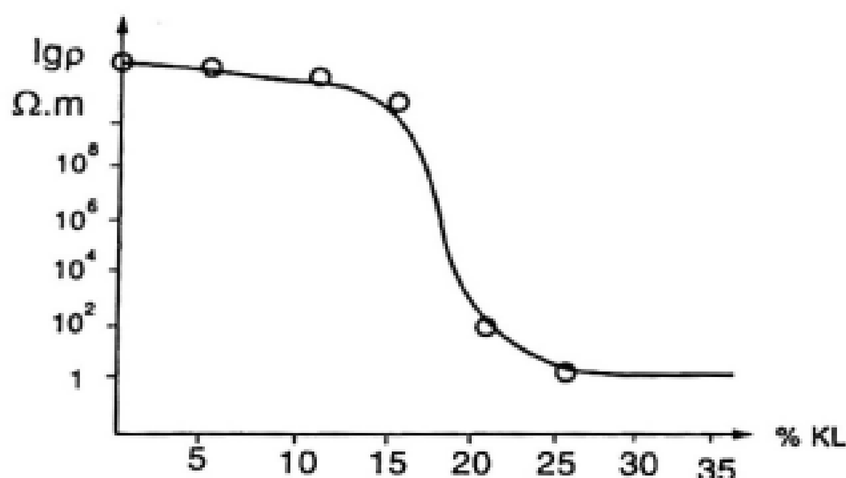
Về tính chất điện của vật liệu hữu cơ (dẫn điện, điện môi, cách điện) có những đặc thù riêng.

Nói chung, polymer không dẫn điện vì các điện tử tự do bị chiếm giữ, trong điều kiện bình thường không thể di chuyển trong mạch polymer, không thể di chuyển từ phân tử ngày sang phần tử khác trong mạng tinh thể.

4.5.1 Polymer dẫn điện

1- Ảnh hưởng của phụ gia

Chế tạo và vật liệu hữu cơ ngoài polymer có các chất phụ gia: nếu phụ gia là bột có độ phân tán cao như kim loại bột hay grafit thì độ dẫn điện σ phụ thuộc vào tính chất và khối lượng chất phụ gia. Bản chất dẫn điện của vật liệu hữu cơ là do phụ gia, còn polymer chỉ là chất mang (xem phần dẫn điện của kim loại và hợp chất vô cơ). Ví dụ, nilon 6/6 khi phụ gia sợi carbon.



Hình 4.10 *Điện trở suất của PLM khi phụ gia sợi carbon*

Từ hình (4.10) ta thấy rằng: khi tăng từ từ khối lượng chất phụ gia thì điện trở giảm không đáng kể, điều đó chứng tỏ chất phụ gia chưa tiếp xúc với nhau. Khi đạt đến một tỷ lệ nào đó sẽ có bước nhảy về độ dẫn điện mà chủ yếu là do chất phụ gia. Sau đó tăng hàm lượng phụ gia thì độ dẫn cũng không tăng.

2- Phụ thuộc vào liên kết và cấu tạo vật liệu

Polymer có các dạng liên kết: C–C, C–H, C=C, C≡C, liên kết vòng, liên kết với các hợp chất có độ âm điện khác nhau. Các dạng liên kết trong mạch polymer tồn tại phổ biến là liên kết σ và liên kết π.

Liên kết σ và liên kết π kém bền. Độ dẫn điện của polymer phụ thuộc vào dạng liên kết đó.

Liên kết σ là liên kết C–C, C–H: các điện tử đều bị chiếm giữ hoàn toàn, nghĩa là không có điện tử tự do nhảy lên miền dẫn.

Còn liên kết π là dạng liên kết C=C: miền xen phủ nhau nằm ở mặt phẳng π do đó liên kết ít bền vững hơn và xuất hiện không nhiều các điện tử tự do nằm ở miền dẫn.

Độ dẫn điện cho vật liệu xem phương trình: $\sigma = \sigma_0 \exp\dfrac{-E}{KT}$

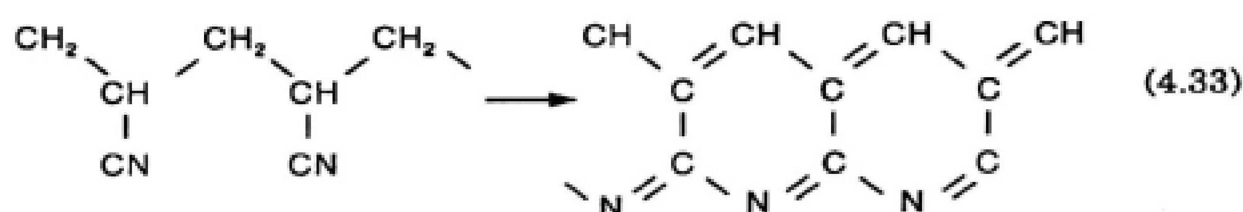
E là năng lượng hoạt hóa.

Khi tồn tại liên kết π thì E = 0,01 eV – 2 eV

Khi không tồn tại liên kết π thì E > 2 eV.

Như vậy để tăng độ dẫn điện thì chuyển liên kết σ thành liên kết π.

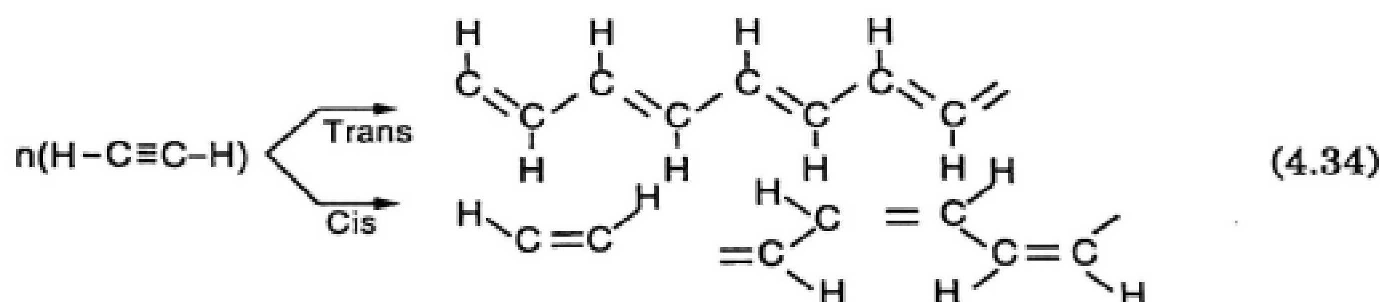
Ví dụ:



Chuyển từ mạch thẳng sang mạch vòng năng lượng hoạt hóa *e*:

$2 \rightarrow 0{,}5\ eV$

Các đồng phân khác nhau cũng sẽ có độ dẫn điện khác nhau. Khi tổng hợp poly axetylen từ các axetylen có 2 đồng phân cis và trans.



Độ dẫn điện của 2 đồng phân sẽ khác nhau:

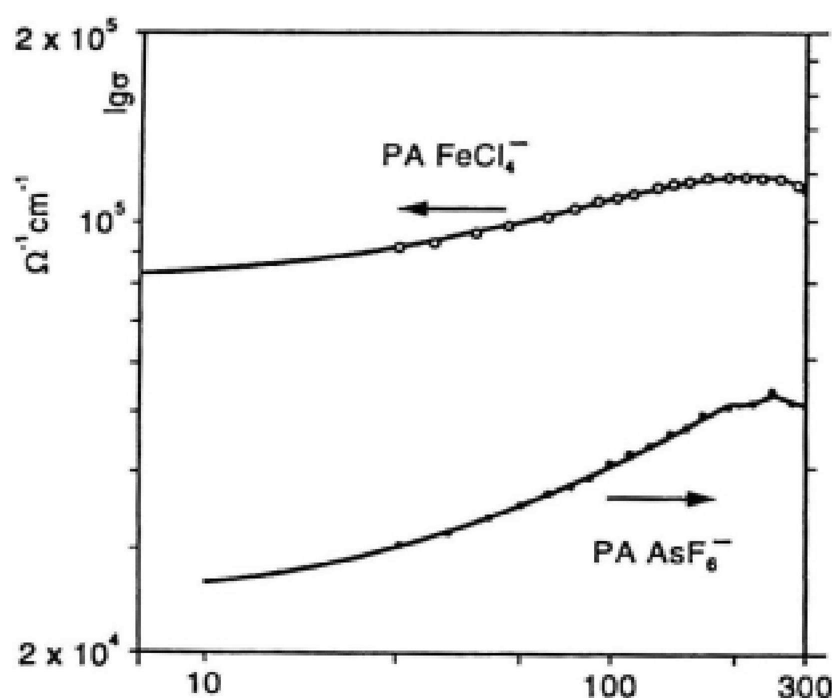
$$\sigma_{Trans} = 10^{-5}\Omega^{-1}.cm^{-1}; \quad \sigma_{cis} = 10^{-9}\Omega^{-1}.cm^{-1}$$

Độ dẫn điện khác nhau do mật độ điện tử tham gia liên kết và khoảng cách liên kết.

Tính chất điện của polymer khác với tính chất điện của các oxyt vô cơ là ở chỗ điện tử trong mạch polymer không biến dạng cục bộ như các oxyt của nhóm chuyển tiếp, chiều rộng E_g cũng khá lớn. Để cải thiện độ dẫn điện của polymer, người ta phụ gia vô cơ hay hữu cơ. Hiện nay còn nhiều vấn đề phải thảo luận thêm.

Ví dụ: Trans poly axetylen khi không phụ gia $\sigma = 10^{-5}\Omega^{-1}.cm^{-1}$ nhưng khi có phụ gia vô cơ thì $\sigma = 10^{3}\Omega^{-1}.cm^{-1}$ tương ứng với nhiều kim loại có độ dẫn điện cao. Những vật liệu này có tên là "kim loại tổng hợp". Với σ cao như vậy không thể giải thích do độ dẫn của phụ gia vì rằng độ dẫn của phụ gia nguyên chất cũng rất thấp.

Người ta cho chất phụ gia kiểu acceptor hay donor. Các chất nền thường sử dụng là poly axetylen, poly anilin, poly pyrrole, poly thiophene. Các chất phụ gia là $FeCl_3$, I_2, $FeCl_4^-$, AsF_6^- hình thành các vật liệu có độ dẫn điện cao tương đương với kim loại. Độ dẫn điện của polymer khi có phụ gia thể hiện ở hình 4.11.

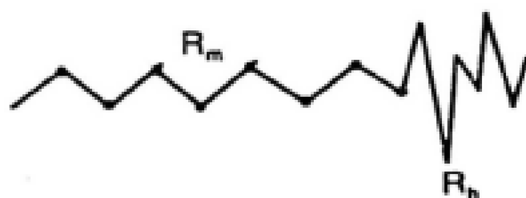


Hình 4.11 *Độ dẫn điện khi có phụ gia*

Những năm gần đây người ta phát hiện tính chất dẫn điện của polymer khi có phụ gia có những đặc điểm mới:

- Độ dẫn điện rất cao khi có phụ gia acceptor tương ứng với một số kim loại như Cu, Al. Khi giảm nhiệt độ từ nhiệt độ thường đến âm độ dẫn điện hầu như không thay đổi khi giảm nhiệt độ đến gần 0 K, độ dẫn điện còn rất cao, nghĩa là điện tử tự do vẫn còn.

- Độ dẫn điện cao hơn so với một số kim loại nhưng phần mang điện chuyển động không theo mọi hướng như kim loại mà dao động rất hẹp trong phương ngang và khuếch tán theo phương dọc theo mạch polymer, do đó nếu mạch polymer bị đứt hay biến dạng thì độ dẫn điện sẽ giảm. Điện trở của mạch polymer biểu diễn theo hình sau:



$$R = R_m + R_b$$

R_m - điện trở mạch polymer không khuyết tật

R_b - điện trở của vùng khuyết tật

R_m được tính theo Kilvelson - HeeFer:

$$R_m = R_d \exp\frac{-hWo}{KT} \tag{4.35}$$

R_a - hằng số

hWo - năng lượng Phonons khi chuyển dịch điện tử trong mạch polymer

K - hằng số Bolzman

R_m = 12% điện trở chung

$$\sigma_m > \frac{\sigma}{0,12}$$

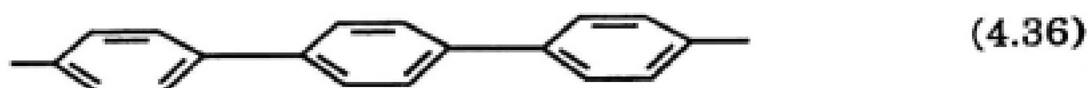
σ - độ dẫn điện quan sát ở nhiệt độ thường, $\sigma \approx 10^{-6}\Omega^{-1}.cm^{-1}$. Khi phụ gia vô cơ thì σ tăng rất mạnh. Các chất acceptor như Br_2, SbF_5, WF_6 hay kiểu donor các kim loại kiềm.

Độ dẫn điện tăng theo hàm lượng phụ gia (hàm lượng phụ gia thông thường từ 1 – 5% mole). Để giải thích độ dẫn điện khi có phụ gia acceptor Br_2. Br_2 đóng vai trò là acceptor. Công thức: $(CH)_n^{\delta+}Br^{-\delta}$ điện tử trong nối đôi của polymer chuyển đến nguyên tử Br một phần hay hoàn toàn tạo thành bán dẫn kiểu p.

PA là polymer đặc biệt có độ dẫn rất cao. Tỷ lệ giữa cis và trans phụ thuộc vào nhiệt độ tổng hợp. Dạng trans bền nhiệt hơn, có thể làm việc ở 100°C, còn cis có thể làm việc ở nhiệt độ thấp đến –80°C và có thể sử dụng như vật liệu bán dẫn. Một số polymer khác cũng có tính chất tương tự.

Ví dụ: Poly para phenylen (PPP) khi có phụ gia $FeCl_3$ cho độ dẫn khá cao, nếu chưa có phụ gia thì là chất cách điện.

Công thức: $(C_6H_4)n$

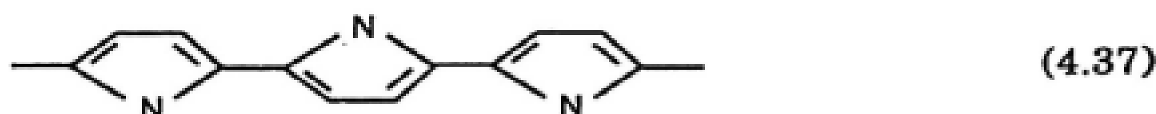


(4.36)

Khi có phụ gia $[C_6H_4(FeCl_3)_{0,16}]n$, ở nhiệt độ thường $\sigma = 0{,}3\Omega^{-1}.cm^{-1}$

Khi PPP phụ gia là AsF_6^- thì thêm một band hấp thụ mới có năng lượng E_A khoảng 0,5 eV.

- Polypyrol là hợp chất dị vòng C_4H_5N



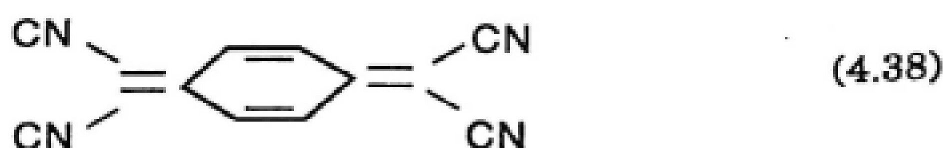
(4.37)

Độ dẫn điện của polymer nguyên chất rất thấp. Khi có phụ gia perclorat thì $\sigma = 10^2\Omega^{-1}.cm^{-1}$, đó là bán dẫn kiểu p. Polymer này là là polymer dẫn, bền trong điều kiện khí quyển và nhiệt độ thấp hơn 250°C.

- Poly-styrol: khi nguyên chất nó là chất cách điện tốt: $\sigma = 10^{-19}\Omega^{-1}.cm^{-1}$. Khi phụ gia $AgClO_4$ ở nhiệt độ thường $\sigma = 10^{-9}\Omega^{-1}.cm^{-1}$. Hàng loạt các chất hữu cơ có hai cấu tử chứa π electron donor và acceptor cũng cho độ dẫn điện cao hơn so với chất đơn.

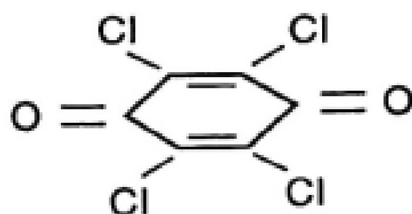
Ví dụ:

Tetra Cyano Kinodimetan (TCK) (acceptor)



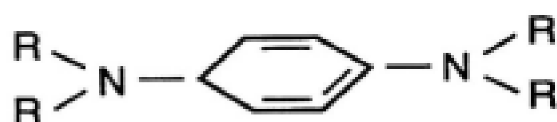
(4.38)

Chloramin (CN) (acceptor)



(4.39)

Tetrametyl-paraphenilendiamin (TMPD) donor



(4.40)

Donor → TMPD → $(TMPD)^{+\delta}$

Acceptor → CN → $(CN)^{-\delta}$.

Kết hợp $[(TMPD)^{+\delta}(CN)^{-\delta}$ thành hợp chất mới.

Hợp chất mới là kết hợp giữa hai chất hữu cơ "cho" như TMPD và "nhận" như CN cho một hợp chất mới có độ dẫn điện khá cao. Những vấn đề này là những vấn đề được quan tâm nghiên cứu.

3- Polymer dẫn ion

Trong những năm gần đây, người ta thấy rằng polymer có khả năng dẫn ion. Những thí nghiệm đầu tiên người ta dùng mang PA nhúng vào dung dịch lỏng $LiClO_4$ trong propylen carbonat, điện cực bên kia là PA nhúng trong Li kim loại nếu có thế bên ngoài là 1*V* ở t^0 phòng thì ion perclorat đi vào trong điện cực PA phản ứng với mạch PA tạo thành $(CH)_y^{+}(ClO_4)_y^{-}$ $0 \le y \le 0{,}06$.

Perclorat trong cấu trúc PA có tính chất thuận nghịch, nó có thể khuếch tán từ PA ra chất điện giải và ngược lại. Ta thấy rằng PA có tính chất dẫn điện tử - ion.

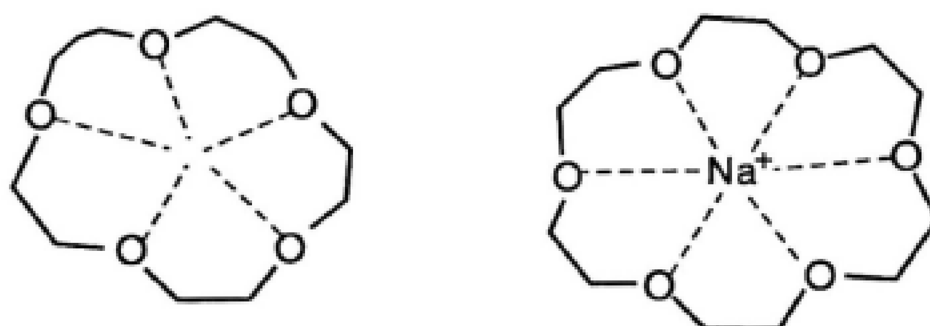
Polymer có khả năng dẫn điện chọn lọc. Tính chất này được sử dụng trong màng trao đổi ion. Nếu gắn các ion định vị (Fixedion) vào mạch polymer tích điện âm $(-SO_3^-H^+)$ thì màng có khả năng trao đổi cation (nghĩa là ưu tiên cho cation đi qua) hay gốc định vị tích điện dương (NH_2^+) thì màng có khả năng trao đổi cation (nghĩa là ưu tiên cho cation đi qua) hay gốc định vị gắn vào mạch polymer có khả năng trao đổi người ta chế tạo nhựa trao đổi ion hay màng trao đổi ion.

- Sự trao đổi ion do sự liên kết vòng:

Do độ âm điện khác nhau ở những mắt xích tập trung điện tích nên những mắt xích ấy tích điện âm tương đối có thể liên kết yếu với các polymer có dạng.


$[-CH_2-CH_2-O-]_n$

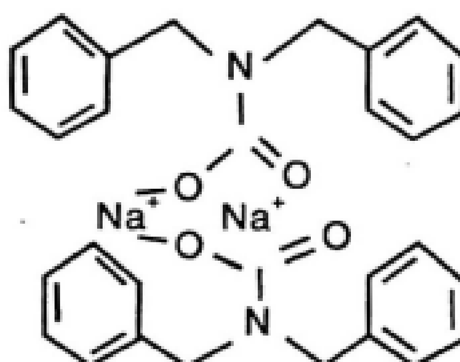

$[-CH_2-CH_2-S-]_n$



Hình 4.12

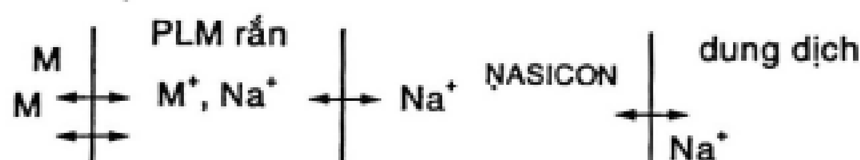
- Sự trao đổi ion do sự liên kết giữa các mạch polymer:

Liên kết trong mạch không liên tục tích điện âm. Nếu liên kết hai mạch polymer bởi các cation thực hiện di chuyển và trao đổi giữa hai mạch polymer.



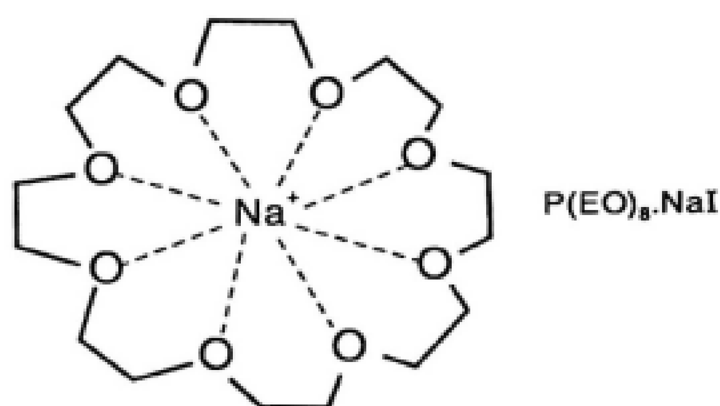
Hình 4.13

Polymer rắn dẫn ion: Trong một số nhu cầu cần có polymer rắn dẫn ion trao đổi như sau:



Mạch polymer rắn tiếp xúc với chất rắn NASICON người ta gọi polymer rắn là cầu chất rắn dẫn ion "Solid ionic bridge".

Trên cơ sở PEO polyetylenoxyt $[-CH_2-O-CH_2-]_n$ PEO có tính chất như một dung môi rắn và hoạt động như electron donor thông qua các oxy trong mạch PEO.



Hình 4.14

Trong PEO có phụ gia NaI hay LiI, Na^+ liên kết trong mạch polymer có công thức $P(EO)_8$ – NaI hay $P(EO)_8$.NaI – 0,25AgI $P(EO)_8$ – NaI – 0,25CuI. PEO có độ dẫn điện $\sigma = 10^{-7} - 10^{-8}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ ở nhiệt độ thường, phụ thuộc vào thành phần và nồng độ của phụ gia.

4.6 TÍNH CHẤT ĐIỆN MÔI CỦA VẬT LIỆU

4.6.1 Những khái niệm cơ bản

Vật liệu không dẫn điện, nghĩa là giá trị E_g khá lớn. Điều kiện thường vật liệu vô cơ hay hữu cơ không có hình thức dẫn nào cả. Vật liệu này có tính chất khá quan trọng, đó là sự phân cực trong vật liệu. Như đã nghiên cứu ở phần cấu trúc: cấu trúc một hợp chất vô cơ lý tưởng trong một ô cơ bản trung tâm điện tích dương và trung tâm điện tích âm trùng nhau, nghĩa là không có sự phân cực. Trong thực tế, cấu trúc của vật liệu vô cơ hay hữu cơ trung tâm điện tích dương và âm không trùng nhau nên trong ô cơ bản hay nhóm cơ sở xuất hiện lưỡng cực điện. Nói chung trong vật liệu vô cơ hay hữu cơ, phương các moment lưỡng cực khác nhau nên thường tổng moment lưỡng cực P bằng không.

$$\Sigma p = 0 \qquad (4.41)$$

$$\Sigma p = 0 \qquad (4.42)$$

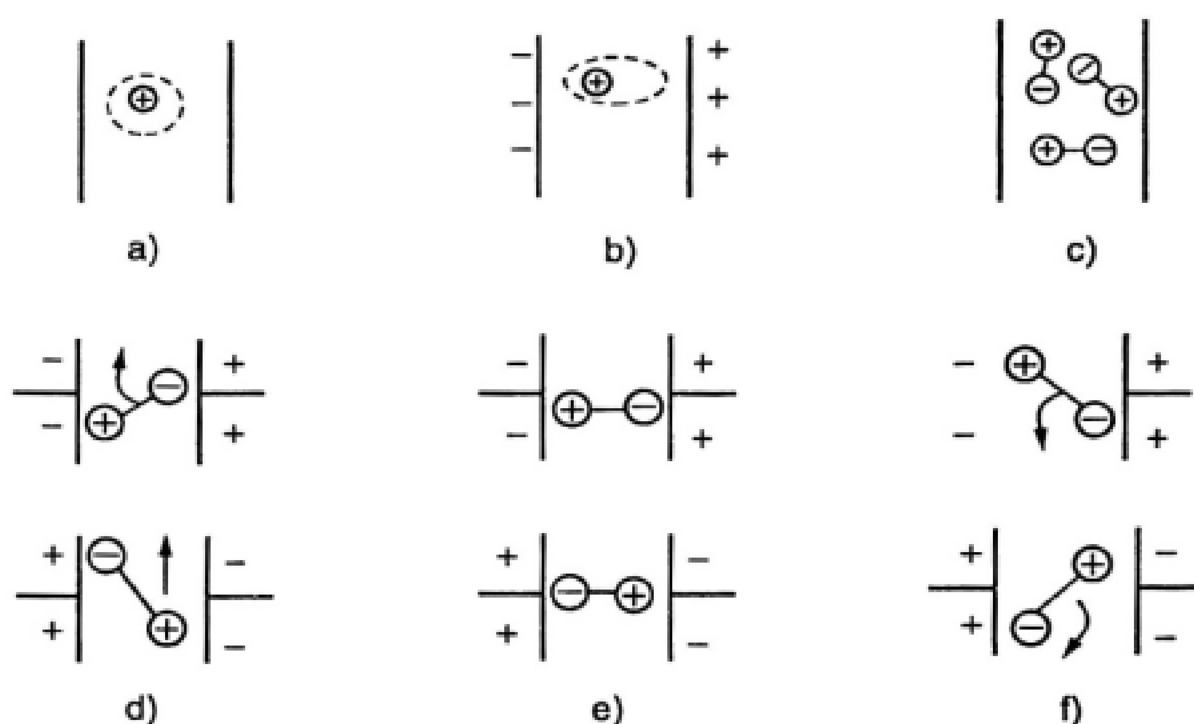
$$\Sigma p = 0 \qquad (4.43)$$

Khi không có điện trường ngoài thì có moment lưỡng cực có phương khác nhau. Song khi có điện trường $\overline{E}$ bên ngoài thì sẽ định hướng lại các moment lưỡng cực. Các moment lưỡng cực sẽ quay để chống lại điện trường ngoài hay hiệu số điện thế ngược lại với điện trường ngoài khi bỏ sự phân cực bên ngoài thì vật liệu sẽ từ từ trở lại như ban đầu và $\Sigma p = 0$.

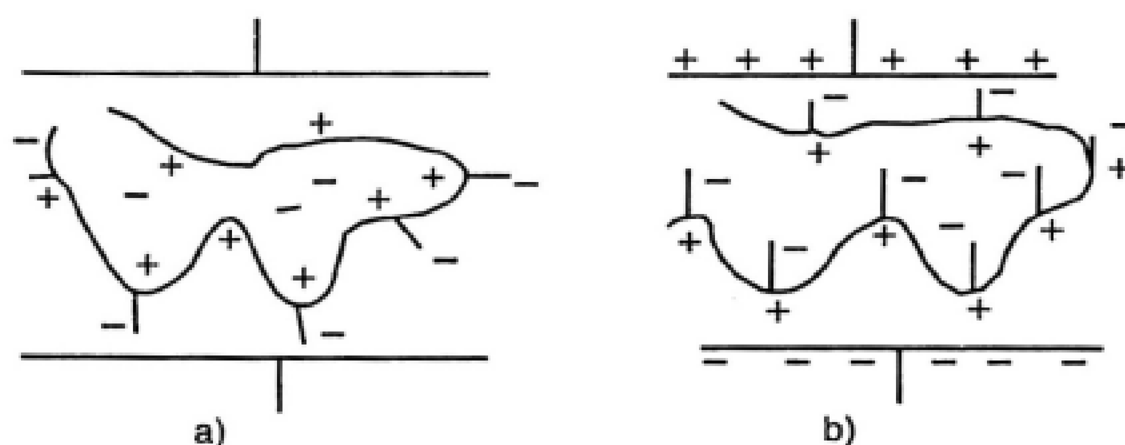
Chúng ta hiểu rằng, một nguyên tử không phân cực thì trung tâm điện tích ⊕ là hạt nhân và trung tâm điện tích âm là các đám mây điện tử phải trùng nhau như hình 4.15a. Nhưng khi tác dụng điện trường ngoài vẫn có sự phân cực như hình 4.15b).

Lưỡng cực điện cực khi không có điện trường ngoài thì phân bố theo mọi phương (H.4.15a,c). Nhưng khi có điện trường ngoài thì các moment lưỡng cực sẽ quay và sắp xếp lại theo hình 4.15d,e,f.

Trong phân tử hữu cơ có sự phân cực trong nhóm cơ sở khi không có điện trường ngoài, nhóm có cực quay vào mọi chiều trong không gian (H.4.16a). Khi có điện trường ngoài thì sự quay của các nhóm có cực (H.4.16b).



Hình 4.15



Hình 4.16

Trong vật liệu vô cơ hay hữu cơ có các dạng lưỡng cực như sau:

- Các lưỡng cực luôn có trong vật liệu do cấu trúc của nó, do trung tâm điện tích dương và điện tích âm không trùng nhau (hợp chất vô cơ), do nhóm có cực trong phân tử hữu cơ ($-CH_2-CH-Cl$). Như đã nói ở trên khi không có trường ngoài thì $\Sigma p = 0$, khi có điện trường ngoài thì $\Sigma p \neq 0$.

- Các phân tử không phân cực (không có các lưỡng cực) khi có trường ngoài thì xuất hiện sự phân cực do sự dịch chuyển tương đối của các phần mang điện khác nhau hay biến dạng cục bộ. Tất cả các

dạng lưỡng cực khi không có điện trường ngoài thì $\Sigma p = 0$ và khi có điện trường ngoài thì xuất hiện moment lưỡng cực P.

Quan hệ giữa E và P:

$$\vec{P} = \alpha\vec{E} \tag{4.44}$$

Nếu trong một đơn vị thể tích có N lưỡng cực thì:

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E} \tag{4.45}$$

Gọi α là độ phân cực:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s \tag{4.46}$$

α_e - xuất hiện do sự chuyển dịch tương đối của đám mây điện tử và hạt nhân nguyên tử (H.4.15b)

α_i - xuất hiện do sự chuyển dịch tương đối của cation và anion trong chất rắn (thông thường khi có điện trường thì xuất hiện).

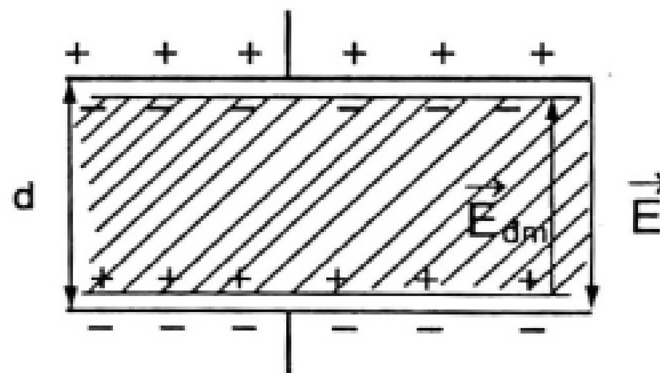
α_d - trong vật liệu sẵn có các lưỡng cực như H_2O, HCl, CH_3Cl, $BaTiO_3$... khi tác dụng của điện trường ngoài có thể định hướng các lưỡng cực (quay), xem hình 4.15d,e,f và hình 4.16a,b.

α_s - nếu chất rắn là chất điện giải thì sẽ xuất hiện lớp điện tích kép giữa điện cực và chất điện giải. Nếu các hạt tinh thể khác nhau tiếp xúc với nhau sẽ xuất hiện bước nhảy thế giữa các bề mặt tiếp xúc. Thông thường $\alpha_s > \alpha_d > \alpha_i > \alpha_e$.

4.6.2 Áp dụng chất điện môi

1- Tụ điện: Chất điện môi thường sử dụng trong tụ điện, giữa hai bản tụ điện thường đặt chất điện môi khác nhau.

Nếu tụ điện phẳng:



Hình 4.17 *Sơ đồ tụ điện phẳng*

Một số công thức tính toán:

- Điện dung của tụ điện phẳng C_0:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \tag{4.47}$$

ε_0 - độ thấm điện môi trong chân không; $\varepsilon_0 = 8,854.10^{-12} f/m$

A - diện tích của bản tụ điện $[m^2]$

D - khoảng cách hai bảng tụ điện $[m]$.

- Điện tích của tụ điện Q_0 khi đặt điện thế V trên hai bản thì điện tích của hai bản tụ điện là:

$$Q_0 = C_0 V = \frac{\varepsilon_0 A V}{d} \tag{4.48}$$

Nếu đặt giữa hai bản tụ điện một chất điện môi nào đó thì điện dung của bản tụ điện phẳng là:

$$C_1 = \frac{\varepsilon'.A}{d} \tag{4.49}$$

và điện tích là $$Q_1 = C_1 V = \frac{\varepsilon'.A.V}{d} \tag{4.50}$$

$E = \frac{V'}{d}$ gọi là gradient điện thế $Q_0 = \varepsilon_0.A.E$ (4.51)

$$Q_1 = \varepsilon'.A.E \tag{4.52}$$

$$\varepsilon' = \frac{C_1}{C_0} \tag{4.53}$$

Nếu không khí thì có: $\varepsilon' = 1$

Chất vô cơ: $\varepsilon' = 6 - 10$

$BaTiO_3$: $\varepsilon' = 10^3 - 10^4$

Hằng số điện môi: $$K = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} \tag{4.54}$$

***Bảng 4.2** Hằng số điện môi K cho một số chất*

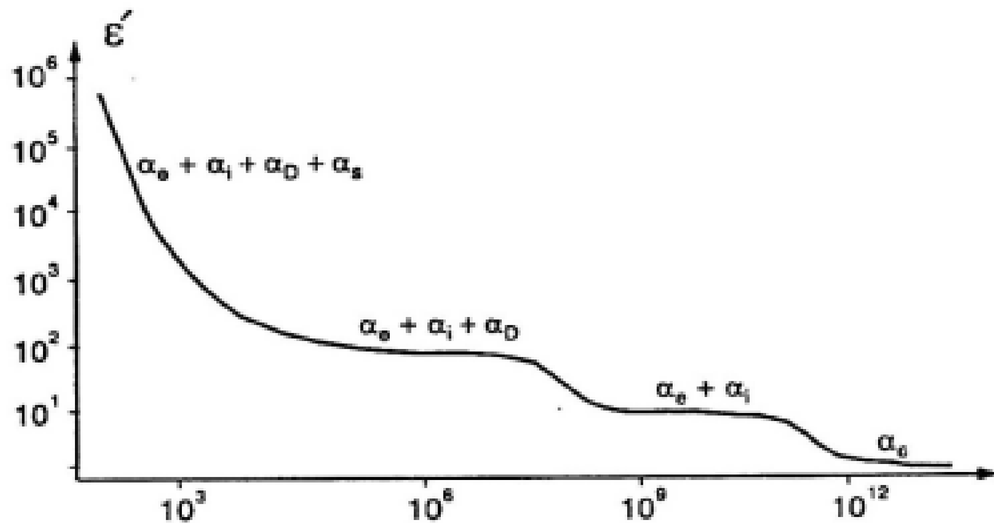
Tên vật liệu	PP	PE	PS	PVC	Nylon	Thủy tinh	Cao su	Xetnhet điện	$PbZnO_3$
K	2,2	2,25	2,5	3,1	4,2	3,9	7,9	10^3-10^4	100

Moment lưỡng cực: $P = q.d$ (4.55)

q - điện tích của điện tử

d - khoảng cách giữa hai bản tụ điện.

Độ thẩm điện môi ε' và α có quan hệ mật thiết với nhau phụ thuộc vào tần số f. Hằng số điện môi K cũng phụ thuộc vào f và vào loại vật liệu được thể hiện ở bảng 4.3.



Hình 4.18 *Quan hệ ε' và tần số f*

Bảng 4.3 *Quan hệ giữa K và tần số f cho các chất khác nhau*

Tần số f (Hz)	PVC	PTEF	Tần số f (Hz)	PVC	PTEF
10^2	6,5	2,1	10^7	2,9	2,1
10^3	5,6	2,1	10^8	2,8	2,1
10^4	4,7	2,1	10^9	2,6	2,1
10^5	3,9	2,1	10^{10}	2,6	2,1
10^6	3,3	2,1			

Từ hình (4.18):

Khi tần số f(Hz) $\subseteq 10^3$Hz thì gồm có bốn loại phân cực khác nhau: $\alpha_e\alpha_i\alpha_p\alpha_s$

Khi tần số f(Hz) $\subseteq 10^6$Hz thì gồm có ba loại phân cực khác nhau: $\alpha_e\alpha_i\alpha_p$

Khi tần số f(Hz) $\subseteq 10^9$Hz thì gồm có hai loại phân cực khác nhau: $\alpha_e\alpha_i$

Khi tần số f(Hz) $\subseteq 10^{12}$Hz thì còn có một loại α_e.

Từ bảng 4.3: Hằng số điện môi K giảm khi tăng tần số, nghĩa là ε' sẽ giảm, song đối với nhựa PTEF hầu như không thay đổi theo tần số.

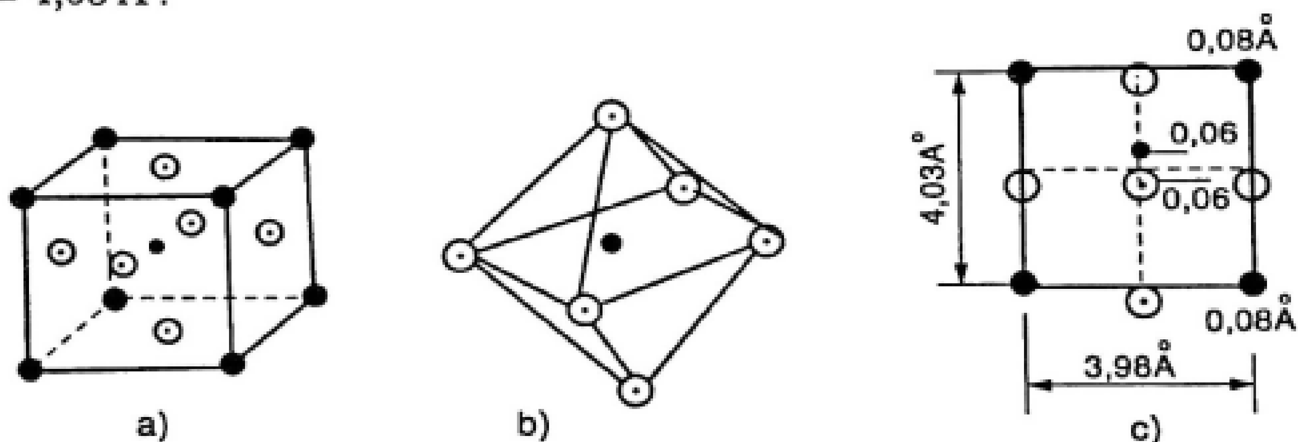
2- Sử dụng làm vật liệu điện

Vật liệu điện môi sử dụng cho ngành điện rất phổ biến như là một chất điện môi, đặc biệt cho ε' rất lớn: $\varepsilon_i' = 10^3 - 10^4$. Loại này thường dùng trong vô tuyến truyền hình để chế tạo:

- Tụ điện có điện dung rất lớn
- Các điện trở nhạy cảm với nhiệt độ
- Thiết bị phát sóng cơ học (siêu âm) dao động điện thành dao động cơ và ngược lại.

Ngày nay nghiên cứu chế tạo vật liệu điện trên nền $BaTiO_3$. Về phương diện cấu trúc của $BaTiO_3$ giống như lập phương (xem chương 2) nhưng trung tâm điện tích dương và âm không trùng nhau trong ô cơ bản, xuất hiện lưỡng cực điện thường trú.

Hợp chất $BaTiO_3$ có độ thẩm điện môi rất lớn: $\varepsilon' = 10^3 - 10^4$, khi E = 0 vẫn còn có khả năng phân cực. Lưỡng cực điện này có những tính chất đặc biệt nên được áp dụng nhiều vào điện tử và xem rằng $BaTiO_3$ và họ hàng của nó là một chất điện môi đặc biệt. Cấu trúc của $BaTiO_3$ là cấu trúc gần lập phương, mặt đáy = a = b = 3,98 Å, chiều cao c = 4,03 Å.



***Hình 4.19** Cấu trúc $BaTiO_3$*

a) Ô cơ bản (O: oxy); b) Cấu trúc TiO_6 (•: Ba^{++}); c) Mặt chiếu (. : Ti^{4+})

Ba^{2+} nằm ở đỉnh của hình lập phương

O^{2-} nằm ở các mặt hình lập phương

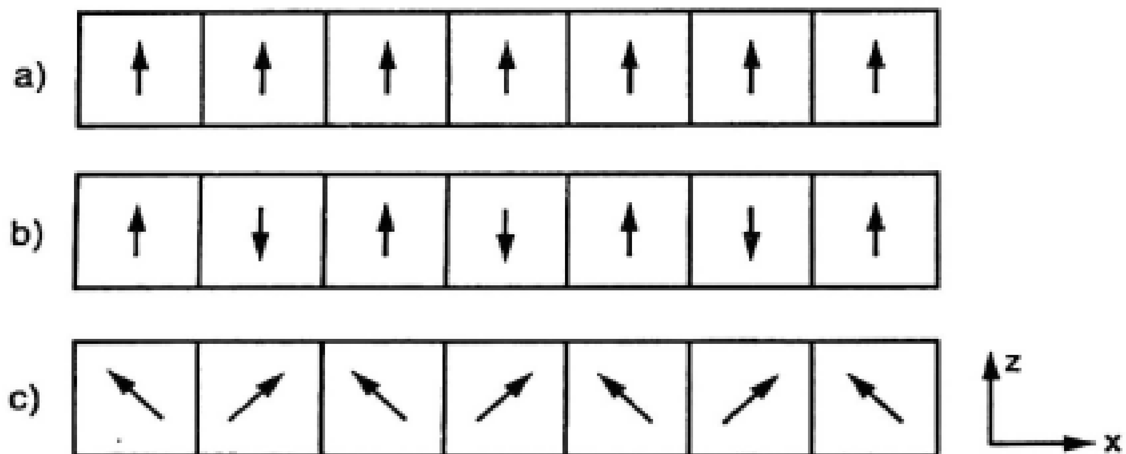
Ti^{4+} nằm ở giữa, nhưng không đúng vị trí tâm (H.4.19)

Cứ một nhóm TiO_6 xuất hiện một lưỡng cực theo phương nào đó của tinh thể. Cứ mỗi một mũi tên ứng với một TiO_6. Sự phân cực của một tinh thể nào đó bằng tổng vectơ thành phần của TiO_6. Có ba trường hợp sau:

a) Các vectơ song song cùng chiều, người ta gọi là xetnhecto hay ferroelectric.

b) Các vectơ song song ngược chiều, người ta gọi là antixetnhecto hay antiferroelectric

c) Các vectơ không song song nhau, người ta gọi là xetnhecti hay ferrielectric.



Hình 4.20

Nếu vật liệu là dạng đa tinh thể: Một hạt tinh thể có dạng xetnhecto, kích thước của miền này đến vài trăm Å, định hướng của lưỡng cực theo cùng một phương.

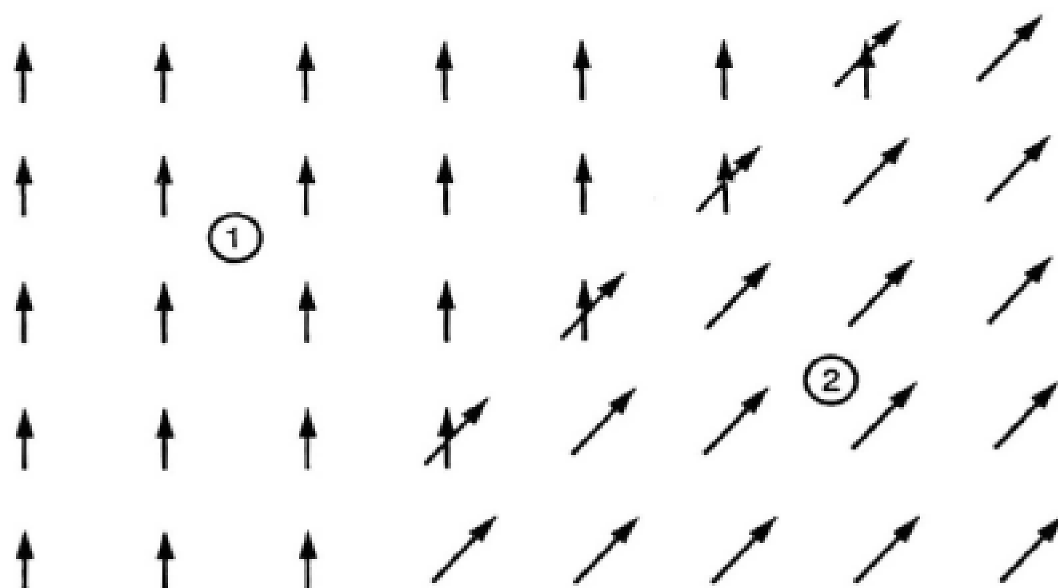
Một hạt tinh thể khác của TiO_6 ở một phương khác. Nếu một mẫu vật liệu xetnhecto (chứa nhiều hạt tinh thể) thì sự phân cực của nó là tổng các vectơ thành phần.

Khi đặt điện trường ngoài thì sẽ thay đổi sự phân cực của mẫu xetnhecto. Nguyên nhân của sự thay đổi là:

A. Quay các moment lưỡng cực cho phù hợp với điện trường (H.4.21). Tất cả các moment lưỡng cực ở vùng 2 sẽ chuyển song song với vùng 1.

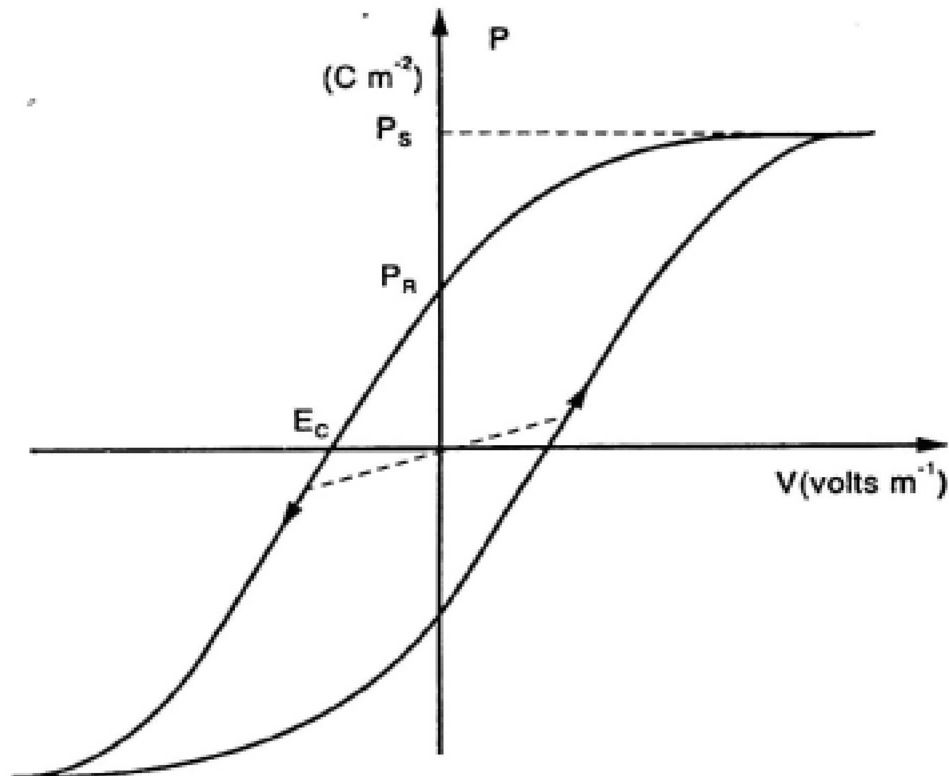
B. Vùng giáp ranh sẽ chuyển dần dần theo chiều tác dụng của điện trường nhưng không theo quy luật, góc quay sẽ không đều nhau tính từ vùng giáp ranh.

C. Vùng giáp ranh sẽ chuyển từ (2) sang (1), kích thước vùng (2) sẽ giảm và vùng (1) sẽ tăng, nghĩa là tăng vùng kích thước có lợi.



Hình 4.21 *Tác dụng của điện trường ngoài lên moment lưỡng cực*

- Ảnh hưởng của điện trường ngoài: Khi thay đổi cường độ của điện trường ngoài $\overrightarrow{E}$ thì $\overrightarrow{P}$ tăng. Khi $\overrightarrow{E}$ đạt một giá trị nào đó sẽ có $\overrightarrow{P}$ đạt giá trị cực đại nào đó và được gọi là phân cực bão hòa P_s. Khi giảm cường độ điện trường $\overrightarrow{E}$ về đến không thì P vẫn còn một giá trị nào đó P_R. Sau khi chuyển trường ngoài về phía âm (tất nhiên các moment lưỡng cực cũng đổi chiều). Khi $P = 0$, ứng với điện trường E_c nào đó (H.4.22). Quá trình ngược lại tăng điện trường từ $(-\overrightarrow{E})$ đến $(+\overrightarrow{E})$ thì lặp lại như ban đầu.



***Hình 4.22** Hiện tượng từ trễ trong vật liệu điện*

- Ảnh hưởng của nhiệt độ: Khi nâng cao nhiệt độ thì độ thẩm điện môi ε' cũng giảm nhẹ và ứng với nhiệt độ nào đó thì ε' sẽ tăng lên đến nhiệt T_c (nhiệt độ phân hủy hay nhiệt độ chuyển biến pha) sau đó ε' giảm nhanh như hình 4.23. ε' phụ thuộc vào nhiệt độ theo biểu thức Curie-Weiss:

$$\varepsilon' = \frac{c}{T - \theta} \tag{4.56}$$

C - hằng số Curie

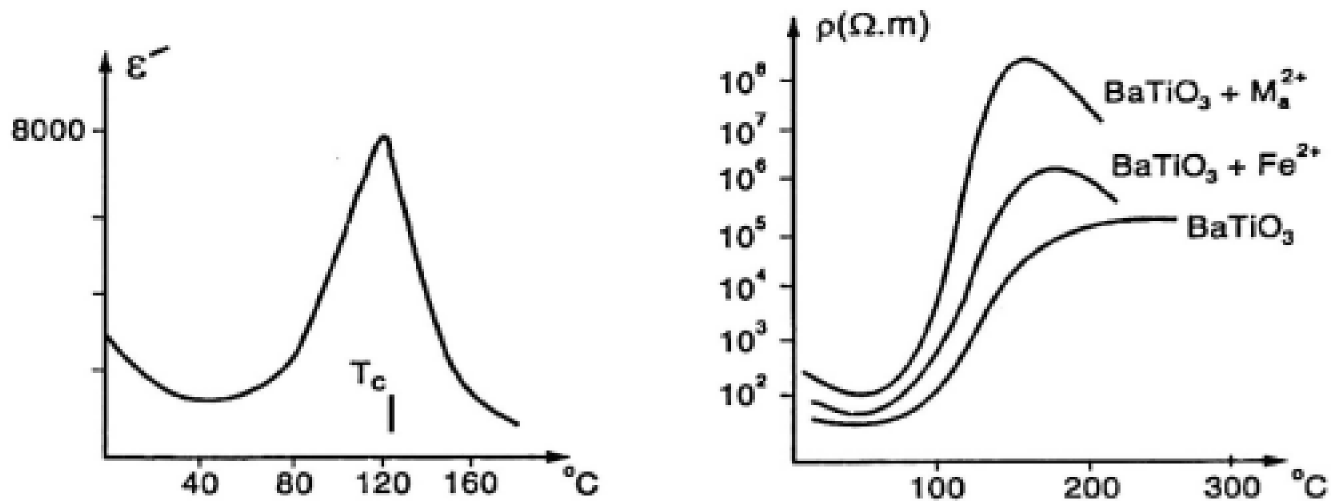
θ - nhiệt độ Curie-Weiss

T - nhiệt độ môi trường. T_c và θ khác nhau không nhiều, chỉ vài độ.

Áp dụng cụ thể của vật liệu điện môi:

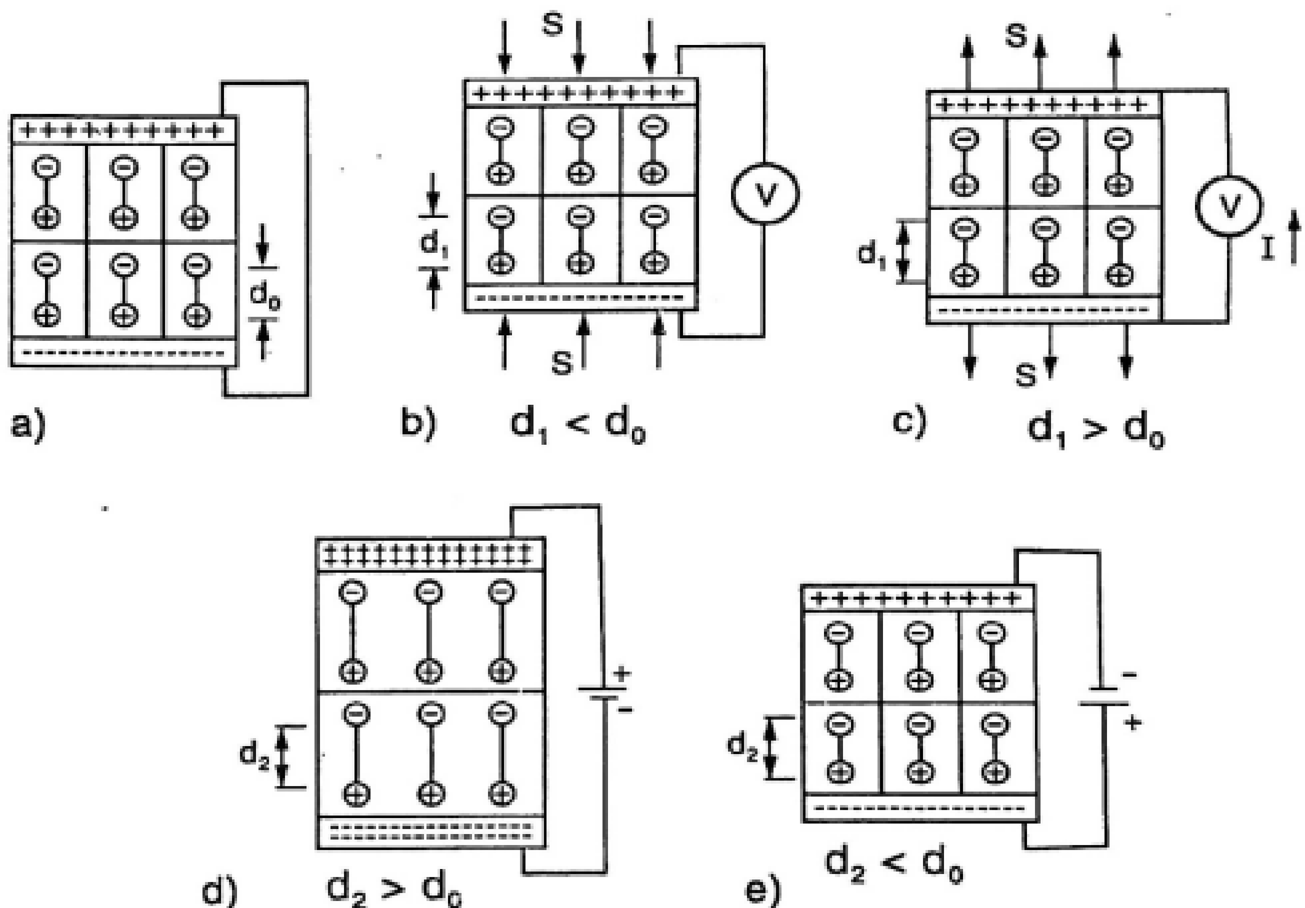
Áp dụng vật liệu điện môi để chế tạo điện trở về điện nhạy với nhiệt.

Từ hình (4.23a,b) ta thấy ε' rất lớn, ứng với nhiệt độ θ cũng tương ứng với điện trở suất cực đại của vật liệu.



Hình 4.23 *ε' phụ thuộc vào nhiệt độ (a); ρ phụ thuộc nhiệt độ (b)*

Khi dòng điện cao trong mạch điện thì nhiệt tỏa ra rất lớn làm nhiệt độ của vật liệu tăng. Khi nhiệt độ tăng đến một mức nào đó (H.4.24) thì điện trở tăng vọt lên đến hàng nghìn lần, dòng điện trong mạch sẽ tự giảm xuống (khống chế hiện tượng quá tải của mạch).



Hình 4.24 *Tác dụng điều kiện bên ngoài lên tinh thể Piezo*
a) Không tác dụng; b) Tác dụng lực nén; c) Tác dụng lực kéo
d,e) Tác dụng điện một chiều

• Áp dụng vật liệu điện môi để chế tạo thiết bị điện khác.

Tinh thể Piezo như tinh thể xetnhecto có cấu trúc như $BaTiO_3$, $PbZnO_3$, $PbTiO_3$ (H.4.20). Các moment lưỡng cực song song cùng chiều sắp xếp theo quy luật nhất định. Người ta tác động sự phân cực bên ngoài bằng vật liệu dẫn ép lên bề mặt vật liệu gọi là bản góp (H.4.24).

Khi không có tác động bên ngoài (cơ học hay điện) thì không có dòng điện chạy trong mạch (H.4.24a), chiều dài của moment lưỡng cực d_0 không đổi.

Khi nén lên bản góp một lực S nào đó thì chiều dài của moment lưỡng cực là d_1. $d_1 < d_0$ và khi kéo thì $d_1 > d_0$ (H.4.24b,c), nghĩa là khi nén thì d_1 giảm và kéo thì d tăng. Nếu giữa hai bản góp AB lắp một vol kế nhạy (vol kế điện tử cao Ohm) thì sẽ thấy xuất hiện hiệu điện thế A và B và có dòng điện chạy trong mạch, nghĩa là sự biến đổi dao động cơ thành dao động điện hay biến năng lượng cơ học thành năng lượng điện.

Khi nối hai bản góp AB bằng nguồn ngoài thì $d_2 > d_0$ và $d_2 < d_0$ (H.4.24d,e), nghĩa là sự biến đổi dao động điện thành dao động cơ. Khi dao động cơ học thì sẽ phát ra sóng siêu âm.

BÀI TẬP

I- Kim loại và bán dẫn

1- Tóm tắt nội dung

Một số công thức ứng dụng:

$$Ampere(A) = \frac{1coulomb}{1\,giây} = \frac{C}{s} \tag{4.57}$$

Định luật Ohm: $IR = V, A.\Omega = V$ (4.58)

$$R = \rho\frac{l}{A} \tag{4.59}$$

ρ - điện trở suất $\Omega.m$

l - chiều dài

A - tiết diện, m^2

$$\sigma = \frac{1}{\rho}\Omega^{-1}.cm^{-1} \tag{4.60}$$

Từ (4.59) và (4.60):

$$\sigma = \frac{L.I}{A.V};\ \ i = \frac{I}{A}\left[\frac{A}{m^2}\right];\ \ \frac{V}{L} = E\left[\frac{V}{m}\right];\ \ \sigma = \frac{i}{E} \qquad (4.61)$$

Theo ý nghĩa của dẫn điện: $\vec{v} \neq 0$, v vận tốc phân tử mang điện $v = m/s$.

Khi có điện trường E thì $v = u.E$

u là độ dịch chuyển của phân tử mang điện trong điện trường.

$$u = \frac{\bar{v}}{\bar{E}}\ m^2.v^{-1}.s^{-1} \qquad (4.62)$$

Nồng độ của phân tử mang điện $n(m^{-3})$

Số điện từ chuyển qua điện tích $A(m^2)$ trong một giây là:

$$n.v.A\ v.a = m/s.\ m^3 = m^{-3}/s \qquad (4.63)$$

Theo định nghĩa: $I = qnvA$ (4.63) hay $I = qnv$ (4.64)

Từ (4.60) ta có:

$$\sigma = \frac{i}{E} = \frac{qnv}{E} = qnu \qquad (4.65)$$

Độ dẫn điện phụ thuộc vào nồng độ điện tử và độ dịch chuyển dưới tác dụng của điện trường.

$$\sigma = qun = 1{,}6.10^{-19}C^*.m^{-3}.m^2 * V^{-1} * s^{-1}$$

$$1{,}6.10^{-19}A.s * m^{-3} * m^2V^{-1} * s^{-1}$$

$$\sigma = \frac{As}{mvs} = \frac{m^{-1}}{\frac{v}{A}} = m^{-1}.\Omega^{-1}$$

Khi T^0 = const thì n và u không thay đổi.

Bán dẫn:

$$\sigma = qnu_n + qpu_p \qquad (4.66)$$

Độ dẫn điện tỷ lệ với nồng độ điện tử và lỗ, độ dịch chuyển điện tử và lỗ.

Khi nguyên chất $n = n_1 = p_1 = p$ thì:

$$\sigma = q.n(u_n + u_p) \quad (4.67)$$

$$p.n = n_i^2$$

Nếu $n \approx n_e = N_D^+ = N_D$

N_D là nồng độ donor thì:

$$p = \frac{n_i^2}{n} = \frac{n_i^2}{N_D^+} \quad (4.68)$$

2- Bài tập ứng dụng

1. Vonframe có khối lượng riêng là $18{,}8\frac{g}{cm^3}$, khối lượng nguyên tử 184. Nồng độ điện tử tự do là $1{,}23.10^{23}\ cm^{-3}$. Xác định điện tử tự do cho 1NT?

Giải: Tìm số NT cho $1cm^3$ (xem bài 1.2 chương 1)

$$n = \frac{\frac{18{,}8}{184}}{6{,}02 * 10^{23}} = 6{,}15.10^{22}\ NT/cm^3$$

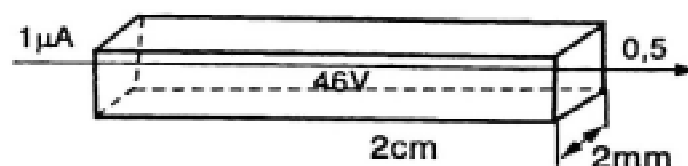
Số điện tử tự do cho 1 NT: $\frac{1{,}23 * 10^{23}}{6{,}15 * 10^{22}} = 2$

2. Một dây nhôm có điện trở suất $\rho = 3{,}44.10^{-8}\Omega.m$; đường kính là $2mm$, chiều dài $0{,}5m$. Phải đặt hiệu điện thế là bao nhiêu để có dòng điện là $30mA$.

Giải: $V = IR;\ I = 30mA = 0{,}3A$

$$V = IR = I\rho\frac{L}{A} = 0{,}3 * 3{,}44.10^{-8}\frac{0{,}5}{3{,}14 * 10^{-6}} = 1{,}64.10^{-4}V$$

3. Cho bán dẫn kích thước $2cm*2mm*0{,}5mm$. Hiệu điện thế $46V$, dòng điện I trong mạch là $1\mu A(10^{-6}A)$



a) Tính toán mật độ dòng điện

b) Tính toán điện trường E

c) Tính toán độ dẫn điện σ

d) Tính toán điện trở suất ρ

e) Xác định nồng độ điện tử và lỗ?

Cho biết ở 300 K; $u_n = 1300 cm^2.V^{-1}.s^{-1}$; $u_p = 500\ cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

f) Khi có phụ gia acceptor cho độ dẫn là $10\Omega^{-1}.cm^{-1}$

Tính toán nồng độ lỗ xem $p = p_e$ = nồng độ phụ gia?

Giải:

a) Áp dụng công thức: $i = \frac{I}{A} = \frac{10^{-6}}{0,2*0,05} = 10^{-4}\frac{A}{cm^2}$

b) Áp dụng công thức: $E = \frac{V}{L} = \frac{46}{2} = 23\frac{V}{cm}$

c) Áp dụng công thức: $\sigma = \frac{i}{E} = \frac{10^{-4}}{23} = 4,35.10^{-6}\Omega^{-1}.cm^{-1}$

d) $\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{4,35*10^{-6}} = 2,3.10^{-5}\ \Omega.cm$

e) $\sigma = qn(u_n + u_p) \rightarrow n = \frac{\sigma}{q(u_n + u_p)}$

$$p_i = n_i = \frac{4,35*10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}}{1,6*10^{-19}A.s(1300+500)m^2V^{-1}s^{-1}} = 1,5.10^{10}cm^{-3}$$

f) $\sigma = qpu_p \rightarrow p = \frac{\sigma}{qu_p} = \frac{10}{1,6*10^{-19}*500} = 1,25.10^{17}cm^{-3}$

4. Cho điện trường $12v/cm$ đặt vào miếng Si đã phụ gia acceptor có nồng độ lỗ là $10^{11}cm^{-3}$. Tính toán mật độ dòng điện i cho vật liệu này. Biết rằng ở 300 K: $u_n = 1300\ cm^2v^{-1}s^{-1}$, $u_p = 500\ cm^2v^{-1}s^{-1}$; nồng độ điện tử khi nguyên chất ở 300 K là $1,5.10^{10}cm^{-3}$.

Giải: $i = i_n + i_p = q.n.v_n + q.p.v_p$

Theo PT (4.62): $v_p = u_p.E = 500\frac{cm^2}{v.s}*12\frac{v}{cm} = 6000\ cm/s$

$$v_n^- = u_n.E = 1300 * 12 = 15600\ cm/s$$

Theo (4.68): $n = \frac{n_i^2}{p} = \frac{(1{,}5 * 10^{10})^2}{10^{11}} = 2{,}25.10^9 cm^{-3}$

$$i = q(n.v_n + p.v_p) = 1{,}6.10^{-19}(2{,}25.10^9 * 15600 + 6000 * 10^{11})$$

$$= 1{,}02.10^{-4}\ \frac{A}{cm^2}$$

5. Xác định số điện tử dẫn n trong $1cm^3$ Si nguyên chất khi biết:

a) Thông số mạng Si: $a = 5{,}43\,\mathring{A}$ ở 300 K; $u_n = 1300\ cm^2v^{-1}s^{-1}$; $u_p = 500\ cm^2v^{-1}s^{-1}$; $\rho = 2{,}3.10^5\Omega.cm$; khối lượng riêng: $d_{Si} = 2{,}4\ g/cm^3$

b) Xác định tỷ lệ: Số điện tử dẫn/số điện tử hóa trị; khi biết a hay d.

Giải:

a) $\sigma = q.n(u_n + u_p)$

$$n = \frac{\sigma}{q(u_n + u_p)} = \frac{1}{\rho.q(u_n + u_p)}$$

Thay số vào

$$n = \frac{1}{2{,}3 * 10^5 * 1{,}6 * 10^{-19} * (1300 + 500)} = 1{,}51.10^{10}cm^{-3}$$

b) Xác định tỷ lệ: nồng độ dẫn/nồng độ điện tử hóa trị

Nồng độ điện tử hóa trị: Si cứ 1 NT có 4 điện tử hóa trị. Tính số NT/cm^3 của Si: trong ô cơ bản có 8 NT Si (xem bài tập số 2 chương 2).

- Số nguyên tử: 8

- Số điện tử cho $1cm^3 = \frac{4 * 8}{(5{,}43 * 10^{-8})^3} = 2.10^{23}cm^{-3}$

Tỷ lệ: $\frac{1{,}51 * 10^{10}cm^{-3}}{2 * 10^{23}} = 7{,}6.10^{-14}$

Hay tính theo $d = 2{,}41\frac{g}{cm^3}$

Số NT cho 1 cm^3: $\frac{2,41}{2,81} * 6,02.10^{23} = 5.10^{22} cm^{-3}$

Số điện tử cho 1 cm^3: $4 * 5.10^{22} = 2.10^{23} cm^{-3}$

Tỷ lệ: $\frac{1,51 * 10^{10}}{2 * 10^{23}} = 7,6.10^{-14}$

3- Bài tập làm thêm

6. Độ dẫn điện của Si ở 300 K là $5.10^{-6}\,\Omega^{-1}cm^{-1}$

$u_n = 1800\ cm^2v^{-1}s^{-1};\ u_p = 500\ cm^2v^{-1}s^{-1}$

a) Xác định nồng độ điện tử dẫn và lỗ?

b) Tỷ lệ nồng độ điện tử dẫn và điện tử hóa trị của Si ở 300 K

ĐS: $n = n_i = p = 1,74.10^{10}\ cm^{-3}$; tỷ lệ: $8,7.10^{-14}$

7. Tìm nồng độ lỗ và điện tử trong bán dẫn kiểu p của Ge ở 300 K. Cho điện trở suất là 0,02 $\Omega.cm$.

ĐS: $p = 1,736.10^{17}\ cm^{-3}$; $n = 3,6.10^{9}\ cm^{-3}$

8. a) Hãy chứng tỏ điện trở của Ge là nguyên chất ở 300 K là 44,64 $\Omega.cm$; cho $u_n = 3800\ cm^2v^{-1}s^{-1}$; $u_p = 1800\ cm^2v^{-1}s^{-1}$

b) Khi phụ gia donor cứ 1 NT phụ gia cho 10^8 Ge. Hãy chứng tỏ điện trở trong trường hợp này là 3,73 $\Omega.cm$.

9. Cho bán dẫn Si, cứ 10^{14} NT cho 28 điện tử dẫn. Tính nồng độ điện tử cho $1m^3$: $d_{Si} = 2,339\ g/cm^3$; Si = 28,09

ĐS: $14.10^{15} m^{-3}$

10. Tìm nồng độ điện tử và lỗ cho bán dẫn Ge ở 300 K. Cho biết điện trở suất trong trường hợp này là 0,02 $\Omega.cm$ và $u_n = 1800\ cm^2v^{-1}s^{-1}$.

II- Độ dẫn điện phụ thuộc vào nhiệt độ

1- Công thức tính

Cho kim loại:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \alpha\Delta T \tag{4.69}$$

α là hằng số phụ thuộc kim loại, $\alpha \approx 0,004^\circ C^{-1}$

Bán dẫn nguyên chất:

$$\sigma = \sigma_0 \exp - \frac{E}{2kT} \quad (4.70)$$

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - \frac{E_g}{2k}.\frac{1}{T} \quad (4.71)$$

Bán dẫn kiểu p hay n: E_A, E_D năng lượng acceptor, donor.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{E_A}{kT}$$

$$\ln\sigma = \ln\sigma_0 - \frac{E_A}{k}.\frac{1}{T} \text{ hay } \ln\sigma = \ln\sigma_0 - \frac{E_D}{kT} \quad (4.72)$$

Dẫn ion:

$$\sigma = q.n_C.u_C + q.n_C.u_A \quad (4.73)$$

u_C - độ dịch chuyển cation $m^2/v.s$

u_A - độ dịch chuyển anion $m^2/v.s$

n_C, n_A - số cation và anion trong $1cm^3$

$$\sigma = q.n(u_C + u_A) \quad (4.74)$$

Nếu mất trật tự kiểu Schottky:

$$n_C = n_A \text{ hay } V_X^{\bullet} = V_M' \ mole/m^3$$

$$\sigma = Z_i F.C_i(u_C + u_A) \quad (4.75)$$

Z_i - điện tích của ion, F - số Faraday 96500 $C/mole$

C_i - nồng độ của ion, $mole/m^3$

u_C, u_A - độ dịch chuyển của cation hay anion $m^2/v.s$

Đơn vị của $\sigma = \frac{A.s}{mole}.\frac{mole}{m^3}.\frac{m^2}{v.s} = \Omega^{-1}m^{-1}$

Tính nồng độ khi mất trật tự kiểu Schottky, có hai cách:

1- Tỷ lệ % = $\frac{\text{Số mole mất trật tự}}{\text{Số mole chung}} * 100 = x\%$

Tính số mole chung (không mất trật tự) theo hai cách:

- Từ thông số mạng, nếu là lập phương thì hằng số mạng là a. Nếu biết trong ô mạng chứa bao nhiêu cation, anion. Xác định số cation hay $anion/cm^3$.

- Biết khối lượng riêng $d\frac{g}{cm^3}$ có thể tính số cation hay $anion/cm^3$. Từ x%, tính số cation hay anion mất trật tự.

2- Nồng độ của ion mất trật tự phụ thuộc vào nhiệt độ theo phương trình (2.45, 2.46)

$$n_s = N.\exp - \frac{W_S}{2kT} \quad (2.45)$$

n_s - nồng độ ion khuyết tật

N - cặp cation–anion trong mạng tinh thể/cm^3

W_S - năng lượng tạo thành mất trật tự Schottky

k - hằng số Bolzman

T - nhiệt độ K

Đơn vị: $\text{cm}^{-3} \exp - \frac{\text{eV}}{\frac{\text{eV}}{\text{K}}.\text{K}} = \text{cm}^{-3}$

Quan hệ đơn vị:

$$\text{K} = 8{,}61.10^{-5}\,\frac{\text{eV}}{\text{K}} = 1{,}38.10^{-16}\,\frac{\text{erg}}{\text{K}}$$

$$= 13{,}8\frac{\text{J}}{\text{K}}\,1\text{eV} = 1{,}6.10^{-12}\,\text{erg}$$

$$\text{R} = 1{,}38.10^{-16} * 6{,}02.10^{23} = 8{,}3076.10^{17}\,\frac{\text{erg}}{\text{K}}$$

Tính nồng độ mất trật tự Frenken: Cũng 2 cách:

a- Cách 1: như trên (câu a)

b- Cách 2: $n_f = \sqrt{N.N^*}\exp - \frac{W_f}{2kT}$ (2.46)

N: số nút cation (hay số cặp cation - anion)

N*: vị trí cation có thể xen kẽ N* = 2N

2- Bài tập mẫu

11. Điện trở của đồng tăng 0,4% khi tăng 1°C, ở nhiệt độ là bao nhiêu điện trở tăng gấp 2 lần so với 0°C.

Giải: Công thức điện trở phụ thuộc vào T

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \alpha\Delta T \quad \frac{\Delta\rho}{\rho} = 0{,}004.1C^{-1} \qquad (4.76)$$

$$\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \alpha(T - T_0) \qquad (4.77)$$

ρ, ρ_0 là điện trở suất ở 0°C và T°C

12. Một bán dẫn nguyên chất có $E = 0{,}72eV$, xác định nhiệt độ để độ dẫn điện giảm 2 lần so với 20°C.

Giải:

Ở $T = T_1$ thì $\sigma = \sigma_1 = \sigma_0 \exp - \dfrac{E_g}{2kT_1}$

$T = T_2$ thì $\sigma = \sigma_2 = \sigma_0 \exp - \dfrac{E_g}{2kT_2}$

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \exp - \frac{E_g}{2k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = -\frac{E_g}{2k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{2}{1}$$

$$\ln 2 = \frac{0{,}72\text{eV}}{2\left(8{,}01 * 10^{-5}\,\dfrac{\text{eV}}{\text{K}}\right)}\left(\frac{1}{293} - \frac{1}{\text{T}_2}\right); \quad \ln 2 = 2{,}3\lg 2 = 0{,}693$$

Giải tìm $T_2 = 279{,}5\,\text{K} = 6{,}5°\text{C}$

13. Bán dẫn kiểu p (khi có phụ gia acceptor) có $E_A = 0{,}1eV$ độ dẫn điện $\sigma = 10\Omega^{-1}.cm^{-1}$ ở 20°C. Tính độ dẫn điện ở 20°C.

Giải: $p = p_e$; $n \approx 0$

Từ PT (18): $\sigma = \sigma_0 \exp - \dfrac{E_A}{kT}$

$$T_1 \rightarrow \sigma_1 = \sigma_0 \exp - \frac{E_A}{kT_1}$$

$$T_2 \rightarrow \sigma_2 = \sigma_0 \exp - \frac{E_A}{kT_2}$$

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \exp - \frac{E_A}{K}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$T_1 = 20°C + 273 = 293$ K $\qquad \sigma_1 = 10\Omega^{-1}.cm^{-1}$

$T_2 = 0°C + 273 = 273$ K $\qquad \sigma_2 = ?$

Thay vào công thức các giá trị $K = 8{,}61.10^{-5}eV$

$E_A = 0{,}1$eV; $T_2 = 273$ K; $T_1 = 293$ K

Tìm $\sigma_2 = 7{,}48\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$

14. Tính σ ở 200°C cho bán dẫn nguyên chất. Biết $E_g = 0{,}66eV$. Biết $u_n = 0{,}364m^2/v.s$. Biết $u_p = 0{,}190\frac{m^2}{v.s}$ ở 300 K và $n = 23.10^{18}m^{-3}$.

Giải: $\sigma_{300K} = n.q(u_n + u_p) \rightarrow n = 23.10^{18}m^{-3}$

$\sigma = 23.10^{18} * 1{,}6.10^{-19}C\ (0{,}364 + 0{,}190)$

$\sigma_{300K} = 2{,}04\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$

$$\sigma_1 = \sigma_0 \exp - \frac{E_g}{2kT_1} \ (1)\ T_1 = 300\,K$$

$$\sigma_2 = \sigma_0 \exp - \frac{E_g}{2kT_2} \ (1)\ T_2 = 273 + 200 = 473\,K$$

$$\text{Tìm } \sigma_0 = 2{,}04 \exp \frac{0{,}66}{2 * 8{,}61 * 10^{-5} * 300}$$

$$\sigma_0 = 7{,}11.10^5\Omega^{-1}.cm^{-1}$$

$$\sigma = 7{,}11.10^5 \exp - \frac{0{,}66}{2 * 8{,}61 * 10^{-5} * 473}$$

$$\sigma_{200C} = 217\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$$

15. Khi phụ gia Al vào Si với tỷ lệ khối lượng là 100 phần tỷ:

a) Xác định % mole Al

b) Xác định độ dẫn điện ở 300 K, biết rằng $U_p = 0{,}2\ m^2/v.s$

Giải:

a) 100g hợp kim Al-Si có $\frac{100}{10^9}.100 = 1.10^{-5} g$ Al

Số mole Al: $\frac{1 * 10^{-5}}{26{,}48} = 3{,}71.10^{-7} mole$ Al

Số mole Si: $\frac{100 - 1 * 10^{-5}}{28{,}09} = 3{,}56\ mole$ Si

% mole Al = $\frac{3{,}71 * 10^{-7}}{3{,}56 + 3{,}71 * 10^{-5}} = 10{,}4.10^{-6}\%$

b) Xác định $\sigma_{300K} = q.p.up$

Một nguyên tử Al thay chỗ cho Si cho 1h (xem bài tập chương 1)

$a = 5{,}43\ \mathring{A}$ trong ô có 8 NT Si.

Số NT Si/cm^3 là: $5.10^{22} cm^{-3} = 5.10^{28} m^{-3}$

Số NT Al/cm^3 là: $\frac{10{,}4 * 10^{-6} * 5 * 10^{28}}{200}$

$\sigma = 1{,}6.10^{19} * 5{,}2.10^{21} * 0{,}2 = 1{,}664.10^2\ \Omega^{-1}.m^{-1}$

3- Bài tập làm thêm

16. Kim loại có điện trở suất là 0,1 $\Omega.m$ ở 20°C. Xác định v khi dòng điện 1A; gradien điện thế 0,15 v/mm

ĐS: 9 m/s

17. Cho Si nguyên chất xác định phần mang điện của điện tử và lỗ cho biết $u_n = 0{,}19 \frac{m^2}{s.v}$; $u_p = 0{,}0425 \frac{m^2}{s.v}$

ĐS: $\frac{\sigma_n}{\sigma} = 0{,}82$; $\frac{\sigma_p}{\sigma} = 0{,}18$

18. Điện trở của Ge ở 20°C là 0,5 $\Omega.m$. Xác định điện trở ở 40°C cho $E_g = 0{,}7\ eV$

ĐS: $\rho_{40} = 0{,}2\ \Omega.m$.

19. Silic nguyên chất có $\sigma = 5.10^{-4}\Omega^{-1}.m^{-1}$. Khi có phụ gia nhôm thì $\sigma = 200\Omega^{-1}.m^{-1}$. Xác định tỷ lệ nhôm và Si cho $u_p = 0{,}0425\dfrac{m^2}{s.v}$

ĐS: 0,6 PPM

20. P chứa trong Si là 0,1 phần tỷ (theo khối lượng). Xác định độ dẫn điện của Si khi không có phụ gia $d_{Si} = 2{,}33\dfrac{g}{cm^3}$; cho $u_p = 0{,}19\dfrac{m^2}{s.v}$

ĐS: $0{,}14\,\Omega^{-1}.m^{-1}$

21. Cho bán dẫn có độ dẫn điện $\sigma = 250\ \Omega^{-1}.m^{-1}$ ở 20°C;

$\sigma = 1100\ \Omega^{-1}.m^{-1}$ ở 100°C. Tính E_g?

ĐS: $E_g = 0{,}349\ eV$

III- Dẫn điện của hợp chất vô cơ

Công thức tính: $$\sigma = \frac{C_i.D(zq)^2}{KT} \quad (4.78)$$

C_i - nồng độ ion dẫn [*số ion/m*^{3}]

D - hệ số khuếch tán [m^2/S]

z - số điện tích của ion

q - điện tích của điện tử: $1{,}6.10^{-19}$C

K - hằng số Boltzman: $1{,}38.10^{-16}$ erg/ K = $13{,}8.10^{-24}$J/ K

T - nhiệt độ K

Đơn vị: $\sigma = \dfrac{ion}{m^3}.\dfrac{m^2}{S}.\dfrac{A^2.s^2}{ion}$; $J.\dfrac{^oK}{^oK} = \dfrac{A^2.S}{V.A.S.m} = \Omega^{-1}.m^{-1}$

J = Wat.S = V.A.S

$$D = \frac{fv.r^2}{6} \quad (4.79)$$

f - phụ thuộc cấu trúc

$f = 1$ - lập phương đơn giản

$f = 0,72$ - thể tâm (bcc)

$f = 0,78$ - diện tâm (fcc)

$f = 0,78$ - sáu phương xếp chặt (hcp)

ν - tần số dao động (s^{-1})

r - khoảng cách giữa 2 tâm giao động

$r = a$ - hằng số mạng.

Đơn vị: $D = \frac{1}{s}.m^2 = \frac{m^2}{s}$

Kết hợp (4.79) và (4.78) $\sigma = \frac{f\upsilon.r^2}{6KT}(zq)^2.C_i$ (4.80)

Từ (4.78) $\sigma = \frac{C_i D(zq)^2}{RT}$ (4.81)

Đơn vị: Ci ($mole/m^3$)

D: (m^2/s)

F: số Faraday = 96500 (A.s/mode)

R: hằng số khí = 8,31 J/mole.°K

T: nhiệt độ K.

Đơn vị $\sigma = \frac{mole}{m^3}.\frac{m^2}{s}.\frac{A^2.s^2}{mole^2}/V.A.s/mole = \frac{A}{m.V} = \Omega^{-1}.m^{-1}$

$$\sigma = C_i.z.u_i \quad (4.82)$$

$$\sigma = \frac{mole}{m^3}.\frac{A.s}{mole}.\frac{m^2}{V.s} = \Omega^{-1}.m^{-1}$$

Khi hợp chất vô cơ MX nguyên chất tồn tại sự mất trật tự Schottky hay Frenken:

Nồng độ C_i xác định theo phương trình (2.45) và (2.46)

$$\sigma_T = \sigma_o.\exp - \frac{W_s}{2KT} \quad (4.83)$$

W_s: năng lượng Schottky.

$$\sigma_T = \sigma_o.\exp - \frac{W_f}{2KT} \quad (4.84)$$

W_f: năng lượng Frenken

Khi có phụ gia xác định nồng độ C_i theo các phương pháp (xem các bài tập (2.8) đến (2.12)).

$$\sigma_T = \sigma_o.\exp - \frac{E_A}{KT} \quad (4.85)$$

E_A: năng lượng hoạt hóa.

1- Bài tập mẫu

22. Xác định độ dẫn điện ion trong chất rắn khi biết nồng độ ion dẫn là $10^{28} m^{-3}$, tần số dao động nhiệt của ion là 10^{12}Hz, khoảng cách giữa 2 tâm dao động là 0,2nm, ở nhiệt độ 300 K, điện tích ion = 1.

Giải:

Áp dụng công thức (4.80): $\sigma = \dfrac{C_i.D(zq)^2}{KT}$

$$D = \frac{f\nu.r^2}{6}$$

Áp dụng công thức (4.80) khi f = 1 $\sigma = \dfrac{C_i.\nu.r^2.z^2.q^2}{6KT}$ (4.86)

Đơn vị: $\dfrac{ion}{m^3}.\dfrac{1}{s}m^2.\dfrac{A^2.s^2}{ion^2}$

$$\upsilon.A.s = \Omega^{-1}.m^{-1}$$

$$\sigma = 10^{28}.10^{12}.4.10^{-20}.2{,}56.10^{-38}$$

$$6.1{,}38.10^{-23}.300 = 413\Omega^{-1}.m^{-1}$$

$$\sigma = 413\Omega^{-1}.m^{-1}$$

23. Oxyt sắt có công thức $Fe_{(1-x)}O$, tỷ lệ $\dfrac{F_e^{3+}}{Fe^{2+}} = 0{,}5$, hằng số mạng của FeO là 0,430nm, Fe = 55,84.

a) Xác định nồng độ dẫn cho 1cm^3.

b) Xác định độ dẫn điện ở 30°C khi biết độ dẫn điện ở 50°C là $3\Omega^{-1}.cm^{-1}$, năng lượng hoạt hóa $E_A = 0{,}1\ eV$.

c) Xác định U_p ở 30°C.

Giải:

a) Oxyt sắt có dạng: $Fe^{2+}_{(1-3x)}Fe^{3+}_{2x}V_xO$

$Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+} + h^{\bullet}$ bán dẫn kiểu p

$Fe^{2+} \rightleftarrows Fe^{3+} + e'$

Tỷ lệ $\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} = 0{,}5$, chọn gốc 100 nút Fe^{2+}

- 100 nút Fe^{2+} có 50 nút Fe^{3+} và 25 nút trống Fe^{2+}

- Tổng số nút cation: 100 nút Fe^{2+}, 50 nút Fe^{3+} thay chỗ cho Fe^{2+} + 25 nút trống.

Tổng: 175 nút cation Fe^{2+}, sẽ có 175 nút anion O^{2-}

$$\text{Tỷ lệ } \frac{\text{nút trong}}{\text{tổng số nút}} = \frac{25}{175} = 0{,}14$$

FeO có cấu trúc như NaCl nên số nút cation trong ô là 4.

$$\text{Số nút trống là } = \frac{4.0{,}14}{(0{,}43.10^{-7})^3} = 7{,}04.10^{21}.cm^{-3}$$

Cứ một nút trống cho $2h^{\circ}$: số h° là $1{,}408.10^{22}.cm^{-3}$

Áp dụng công thức (4.30):

$$\text{Ở } T_1\text{: } \sigma_1 = \sigma_0 \exp - \frac{E_A}{KT_1}$$

$$\text{Ở } T_2\text{: } \sigma_2 = \sigma_0 \exp - \frac{E_A}{KT_2}$$

$$\text{Lấy tỷ số } \frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \exp \frac{E_A}{K}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$T_1 = 50 + 273 = 312\ K$$

$$T_2 = 30 + 273 = 303\ K$$

$$\sigma_1 = 3.\Omega^{-1}.cm^{-1}$$

Thay $\sigma_1, E_A, K, T_2, T_1$ vào phương trình trên tìm σ_2

$$\sigma_2 = 2{,}3.\Omega^{-1}.cm^{-1}$$

Xác định U_p từ công thức (4.27):

$$\sigma = q.p.U_p \rightarrow U_p = \frac{\sigma}{q.p}$$

Thay $\sigma = 2{,}3.\Omega^{-1}.cm^{-1}$; $p = 1{,}408.10^{22} cm^{-3}$; $q = 1{,}6.10^{-19} C$

Tìm ra $U_p = 1{,}02.10^{-3} cm^2 / v.s$

24. Xác định nhiệt độ để độ dẫn điện của NaCl khi có mất trật tự kiểu Schottky bằng độ dẫn điện của NaCl khi có phụ gia $CaCl_2$. Cho biết năng lượng Schottky W_s = 4 *eV*, năng lượng hoạt hóa khi có phụ gia E_A = 0,5 *eV*, σ_0 khi mất trật tự kiểu Schottky gấp 3000 lần σ_0 khi có phụ gia.

Giải:

Mất trật tự kiểu Schottky: $NaCl \rightarrow V'_{Na} + V^o_{Cl}$

Phụ gia: $CaCl_2 \rightarrow Ca^o_{Na} + V'_{Na}$

$$\sigma_T = \sigma_{0,1}.\exp - \frac{W_s}{2KT} \text{ (Schottky)}$$

$$\sigma_T = \sigma_{0,2}.\exp - \frac{E_A}{KT} \text{ Phụ gia}$$

$$\sigma_{0,1}.\exp - \frac{W_s}{2KT} = \sigma_2 \exp - \frac{E_A}{KT}$$

$$\frac{\sigma_{0,1}}{\sigma_{0,2}} = \frac{\exp - \frac{E_A}{KT}}{\exp - \frac{W_s}{2KT}} = \exp.\frac{1}{KT}\left(\frac{W_s}{2} - E_A\right) = 3000$$

Thay W_s, E_A, K. Tìm T = 2175 K.

25. Chất điện giải rắn dẫn điện ion có $\sigma_0 = 10^5\Omega^{-1}.cm^{-1}$, năng lượng hoạt hóa E_A = 0,2 *eV*. Tính độ dẫn điện ở 25°C.

$\sigma = \sigma_0 \exp - \dfrac{E_A}{KT}$, thay σ_0, E_A, T.

Tìm σ_{25^oC}. $\sigma_{25^oC} = 0{,}139.\Omega^{-1}.cm^{-1}$

26. Xác định độ dẫn điện của ZnO khi biết:

$$\frac{Zn^{+}}{Zn^{2+}} = \frac{1}{2};\quad d_{ZnO} = 5{,}59g/cm^3;\quad Zn = 65{,}37$$

Giải: Xác định e cho $1cm^3$

Từ kết quả bài (2.24), số điện tử dẫn là $1{,}64.10^{22}.cm^{-3}$

$$\sigma = q.n.U_n;\quad q = 1{,}6.10^{-19}C$$

$$U_n = 4.10^{-2}cm^2v^{-1}s^{-1};\quad \sigma = 104{,}9.\Omega^{-1}.cm^{-1}$$

27. Tính độ dẫn điện ở 25°C, cho biết $E_A = 0{,}2\ eV$; $\sigma_0 = 10^5.\Omega^{-1}.cm^{-1}$

Đáp số: $\sigma = 0{,}139.\Omega^{-1}.cm^{-1}$

28. ZrO_2 có cấu trúc kiểu mạng giống CaF_2. Cho biết hằng số mạng $a = 5{,}131\ \mathring{A}$. Khi cho 10% phần mole CaO kết hợp với 90% phần mole ZrO_2 tạo thành dung dịch rắn dẫn ion O^{2-}.

a) Xác định cơ chế dẫn O^{2-}.

b) Xác định nồng độ lỗ $\frac{V_O^{\bullet\bullet}}{cm^3}$.

c) Xác định độ dẫn điện σ, U_i biết rằng khi đặt mẫu có kích thước $s = 0{,}5\ cm^2$, dài $2\ cm$, đặt điện thế $40\ V$ cho dòng $I = 1\ mA$.

Giải:

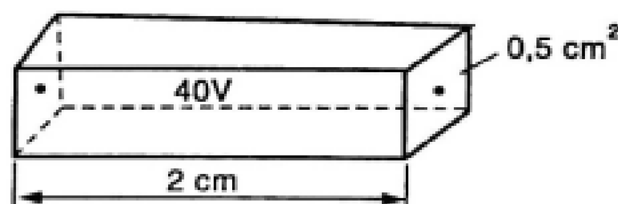
a) Xem chương 9

b) Xem bài tập 2.21



$$CaO \rightarrow Ca''_{Zr} + V''_O + O_o$$

$$V_O^{\bullet\bullet} = 2{,}96.10^{21}.cm^{-3}$$



$$IR = U \rightarrow R = \frac{U}{I} = \frac{40}{1.10^{-3}} = 4.10^4\Omega$$

$$R = \rho.\frac{ls}{s} \rightarrow \rho = \frac{Rs}{l}$$

$$\sigma = C_i Z.F.U_i\,;\quad C_i = 2{,}96.10^{21}.cm^{-3} = \frac{2{,}96.10^{21}}{6{,}02.10^{23}}\frac{mole}{cm^3}$$

Lấy $z = 2$; $F = 96500 A.s/mole$

$$U_i = \frac{\sigma}{C_i.Z.F} = \frac{10^{-4}.\Omega^{-1}.cm^{-1}}{\frac{2{,}96.10^{21}}{6{,}02.10^{23}}.\frac{mole}{cm^3}.96500\frac{A.S}{mole}.2} = 1{,}053.10^{-7}\frac{cm^2}{V.S}$$

29. ZrO_2 có cấu trúc kiểu CaF_2, khối lượng riêng $d = 6{,}348\ g/cm^3$. Khi phụ gia Y_2O_3 theo tỷ lệ 11% phần mole Y_2O_3 và 89% phần mole ZrO_2 tạo thành hợp chất $Y_xZr_yO_z$.

a) Xác định nồng độ trống oxy ($V_O^{''}$) cho $1cm^3$.

b) Xác định độ dẫn điện khi biết $U_i = 2.10^{-2}.cm^2/V.S$.

Cho $Zr = 91.22$.

Giải:

a) Xem kết quả bài (2.21)

$$V_O^{\bullet\bullet} = 0{,}34.10^{22}.cm^{-3}$$

$$C_i = \frac{mole}{cm^3}$$

F = 96500 $A.S/mole$

$Z = 2$

b) $\sigma = Z.F.C_i.U_i = 2.96500.\frac{A.S}{mole}.\frac{0{,}34.10^{22}}{6{,}02.10^{23}}\frac{mole}{cm^3}.2.10^{-2}.\frac{cm^2}{V.S}$

$= 21{,}8\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$

30. Khi kết hợp Li_2O và NiO thành dung dịch rắn theo kiểu:



$$Li_xNi^{2+}_{(1-2x)}Ni^{3+}_xO$$

Tỷ lệ mole $\frac{Li_2O}{NiO} = \frac{1}{10}$

a) Xác định nồng độ phần tử dẫn?

b) Xác định độ dẫn điện ở 30°C, biết rằng $U_p = 4.10^{-2}.cm^2/V.S$

Giải: Từ kết quả bài (2.22) và (2.23), số phân tử NiO là $0{,}74.10^{23}cm^3$.

Nồng độ dẫn cho 1 cm^3 là:

$$1{,}34.10^{22}cm^3 \rightarrow \sigma = q.p.U_p = 1{,}6.10^{-19}.1{,}34.10^{22}.4.10^{-2}$$

$$= 85{,}76\ \Omega^{-1}cm^{-1}$$

31. Oxyt niken có công thức: $Li_xNi^{2+}_{(1-3x)}Ni^{3+}_{2n}O$; tỷ lệ $\dfrac{Ni^{3+}}{Ni^{2+}} = 0{,}4$

$$d_{NiO} = 9{,}2\frac{g}{cm^3};\ E_A = 0{,}1\,eV$$

a) Xác định σ ở 30°C, biết σ ở 50°C là $3\ \Omega^{-1}cm^{-1}$

b) Xác định U_p ở 30°C

Giải:

Xem bài (2.22) và (4.13)

Đáp số: a) $\sigma_2 = 2{,}3\,\Omega^{-1}.cm^{-1}$

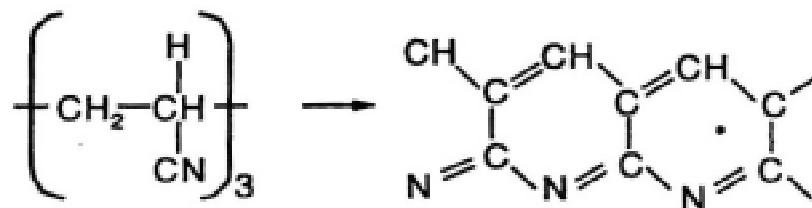
b) $U_p = 7{,}9.10^{-4}.\dfrac{cm^2}{V.S}$

4.3 Dẫn điện của hợp chất hữu cơ

Công thức tổng quát: $\sigma = A.e^{\frac{E_A}{KT}}$, E_A là năng lượng hoạt hóa.

32. Chuyển polyacrilonitril từ mạch thẳng sang mạch vòng năng lượng hoạt hóa từ 2 eV thành 0,5 eV. Hỏi độ dẫn điện tăng bao nhiêu lần khi cùng một nhiệt độ (25°C)?

Giải:



$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{A.E^{\frac{-0{,}5}{kt}}}{A.e^{\frac{-2}{KT}}} = e^{\left(\frac{1}{KT}\right)^{(2-0{,}5)}}$$

Thay giá trị: $K = 8{,}61.10^{-5} eV/K$; $T = 298$ K

$$\exp.\frac{1{,}5}{8{,}61.10^{-5}.298}$$

33. Xác định độ dẫn điện polyetylen oxyt khi có phụ gia NaI. Khối lượng phân tử của polyetylen là 19,360; khối lượng riêng 0,968g/cm^3, khi phụ gia $P(EO)_{8}\text{-}NaI$. $U_i = 10^{-5} cm^2/V.S$.

a) Xác định nồng độ ion dẫn cho 1cm^3.

b) Xác định độ dẫn điện của polymer?

Giải:

a) - Số phân tử P(EO) cho 1cm^3:

$$\frac{0{,}968.6{,}02.10^{23}}{19.360} = 3{,}01.10^{19}.cm^{-3}$$

- Số mer n: $[-CH_2-O-CH_2]_n$

$$n = \frac{19360}{44} = 440\, mers$$

- $P(EO)_{8}\text{-}NaI$: n = 8 ứng với một phân tử NaI

- Số phân tử NaI: $\frac{440}{8} = 55$ (phân tử NaI)

- Số phân tử NaI cho 1cm^3:

$$3{,}01.10^{19}.55 = 16{,}5.10^{20}\, Na^+/cm^3$$

Nồng độ dẫn ion: $16{,}5.10^{20}\, Na^+/cm^3$

b) Độ dẫn điện:

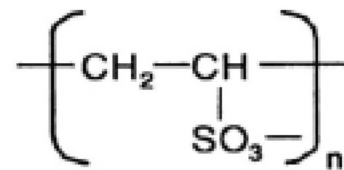
$$\sigma = C_i ZFU_i;\ z = 1;\ F = q = 1{,}6.10^{-19}\ \text{A.S/ion}$$

$$\text{Đơn vị} = \frac{ion}{cm^3}.\frac{A.S}{ion}.\frac{cm^2}{V.S} = \Omega^{-1}.cm^{-1}$$

$$\sigma = 16{,}5.10^{20}.1{,}6.10^{-19}.A.S.10^{-5}.\frac{cm^2}{V.S} = 0{,}264.10^{-2}.\Omega^{-1}.cm^{-1}$$

34. Polyaxetylen có 2 đồng phân cis và trans, $\sigma_{(trans)} = 10^{-5}.\Omega^{-1}.cm^{-1}$; $\sigma_{(cis)} = 10^{-9}.\Omega^{-1}.cm^{-1}$ ở 35°C, năng lượng hoạt hóa giảm bao nhiêu lần giữa trans và cis?

35. Nhựa trao đổi ion có công thức:



Khối lượng phân tử là 32.100. Trong thực tế người ta thấy rằng, ion Na^+ liên kết với 6 gốc SO_3^- và phân bố đều đặn trong vật liệu. Khoảng cách giữa các ion Na^+ là $1nm$. Để tạo mẫu thí nghiệm, người ta lấy $10,7g$ nhựa gốc tạo mẫu có tiết diện $2cm^2$, thực hiện trao đổi với ion Na^+, đặt điện thế là $40V$. Cho dòng điện $\frac{1mA}{cm^2}$.

a) Xác định nồng độ ion dẫn cho $1cm^3$.

b) Xác định độ dẫn điện σ của vật liệu này.

Giải:

Tính số mers cho polymer:

Khối lượng 1 mer = 107, số mer = $\frac{32100}{107} = 300\frac{mer}{PT}$

Cứ mỗi mer có một gốc SO_3^-, số Na^+ tham gia liên kết là:

$$300\frac{mer}{PT}.\frac{1}{6} = 50\frac{Na^+}{PT}$$

Nếu Na^+ xếp đều đặn cách nhau 1nm giống như khối lập phương mà ở đỉnh là 1 ion Na^+ thì:

Số ion cho 1 PT polymer = 50 ô/PT

Thể tích 1 ô là: 1.1.1 = 1 nm^3

a) Nồng độ 1 ion dẫn cho 1 cm^3 là:

$$\frac{1}{(1.10^{-7})^3} = 1.10^{21}cm^{-3}$$

b) Số phân tử polymer trong $10,7g$ là:

$$\frac{10,7.6,02.1023}{32100} = 2.10^{20}PT$$

Thể tích của một khối polymer thí nghiệm là:

$$1\ nm^3.50.2.10^{20} = 10^{22}nm^3 = 10\ cm^3$$

Thể tích của một mẫu thử 10 cm^3.

Chiều dài của mẫu thử = $\frac{10cm^3}{2cm^2} = 5cm$

Gradient điện thế = $\frac{40V}{5cm} = 8\frac{V}{cm}$

$$E = i\rho \rightarrow \rho = \frac{E}{i} = \frac{8\frac{V}{cm}}{1.10^{-3}.\frac{A}{cm^2}} \qquad \rho = 8000\,\Omega.cm$$

$$\sigma = \frac{1}{8000} = 1,25.10^{-4}.\Omega^{-1}.cm^{-1}$$

IV- Tính chất điện môi

- Moment lưỡng cực: $P_e = q.d$ (4.86)

q - số điện tích của điện tử

d - khoảng cách giữa trung tâm điện tích dương và điện tích âm

- Tổng moment lưỡng cực cho đơn vị thể tích là độ phân cực.

$$P = \sum\frac{P_c}{V} = \sum q_e.\left[\frac{d}{V}\frac{c.m}{m^3}\right] = \left[\frac{c}{m^2}\right] \qquad (4.87)$$

- Gradient điện thế:

$$E = \frac{V}{d}\left[\frac{v}{m}\right] \qquad (4.88)$$

- Mật độ điện tích:

$$D_o = \frac{q_o}{A}\left[\frac{c}{m^2}\right] \qquad (4.89)$$

$$D_o = \varepsilon_o.\ddot{E} \qquad (4.90)$$

ε_o - độ thẩm thấu trong chân không

$E = \frac{V}{m}$, ε_o là hằng số

$\varepsilon_o = 8,85.10^{-12}\frac{c}{v.m}$ trong chân không

$$D_o = 8,85.10^{-12}\frac{c}{m^2}$$

Số điện tử trên một đơn vị diện tích bản cực:

$$D_o = \frac{8{,}85.10^{-12}\,\frac{c}{v.m}}{1{,}6.10^{-19}c} = 55.10^6\,\frac{dientu}{m^2}$$

- Mật độ điện tích trong môi trường khác nhau:

$$D_m = K.\varepsilon_0.E \tag{4.91}$$

$$D_m = \varepsilon' E \qquad \varepsilon' = k.c_0$$

$\varepsilon_2 = K = \dfrac{\varepsilon'}{\varepsilon_0}$ là hằng số điện môi tương đối

$$k = \frac{D_m}{D_0} \tag{4.92}$$

- Moment lưỡng cực $P = D_m - D_0$

$$P = (k-1).\varepsilon_1.E \tag{4.93}$$

- Điện dung của tụ điện phẳng trong chân không:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0.A}{d}$$

$C_m = \dfrac{\varepsilon'.A}{d}$ môi trường khác

$$\frac{C_m}{C_0} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} = K$$

V- Bài tập minh họa

36. Xác định moment lưỡng cực cho phân tử CH_3Cl, biết rằng khoảng cách trung tâm tích điện dương và trung tâm tích điện âm là 0,01 *nm* và trong 1 m^3 chứa 10^{20} phân tử.

Giải:

Sử dụng công thức:

$$P = \sum \frac{P_e}{V} = \sum \frac{qd_e}{V} \tag{4.87}$$

Trong phân tử CH_3Cl có 26 điện tử, C có 6 điện tử, Cl có 17 điện tử, H có 1 điện tử.

$$P_e = 26.1{,}6.10^{-19}c.10^{-11} = 40.10^{-30}c.m$$

$$D_0 = 10^{20}.\frac{PT}{m^3}.40.10^{-30}.c.m^2 = 40.10^{-10}\frac{c}{m^2} = 4.10^{-9}.\frac{c}{m^2}$$

37. Hai bản tụ điện có kích thước mỗi bản là 20 $mm \times 30\ mm$, đặt song song nhau và cách nhau 2,2 mm.

a) Xác định V đặt giữa hai bản tụ điện này trong điều kiện chân không, điện tích $D_0 = 0{,}24.10^{-10}c$ cho một mặt.

b) Nếu giữa hai bản tụ điện đặt nhựa PS (polysterone) có điện tích $D' = 0{,}6.10^{-10}c$ cho mỗi mặt, xác định hằng số điện môi.

Giải:

a) Áp dụng biểu thức (4.90) và (4.91)

$$D_0 = \varepsilon_0.\overrightarrow{E} \quad \varepsilon_0 = 8{,}85.10^{-12}\frac{c}{v.m}$$

$$E = \frac{D_0}{\varepsilon_0} \quad D_0 = \frac{D}{A} = \frac{0{,}24.10^{-10}c}{6.10^{-4}m^2}$$

$$E = \frac{0{,}24.10^{-10}c}{6.10^{-4}.8{,}85.10^{-12}}$$

$$V = E.d = \frac{0{,}24.10^{-10}.2{,}2.10^{-3}}{6.10^{-4}.8{,}85.10^{-12}} = 10v$$

b) $K = \dfrac{D_m}{D_0} = \dfrac{D'}{D} = \dfrac{0{,}6.10^{-10}}{0{,}24.10^{-10}} = 2{,}5$

38. Một tụ điện trong điều kiện chân không có kích thước $1cm \times 2cm$ đặt điện thế 2,25 V.

a) Xác định khoảng cách d của hai bản tụ điện nếu mật độ điện tích là $10^{-7}\ c/m^2$.

b) Trong điều kiện này có bao nhiêu điện tử trên bản cực âm?

Đáp số: a) $d = 0{,}0002\ m$; b) $N = 125.10^6$ điện tử

39. Hằng số điện môi K của thủy tinh và plastic lần lượt là 3,9 và 2,1. Nếu chiều dày của thủy tinh là 0,13 cm và chiều dày của plastic là 0,42 cm, điện thế đặt trong trường hợp sử dụng plastic 210 V. Nếu muốn mật độ điện tích D_m như nhau cho hai vật liệu trên thì phải đặt điện thế là bao nhiêu cho thủy tinh?

Giải:

$$D_m = K_{TT}.D_0 = K_{PL}.D_0; \quad D_0 = 8{,}85.10^{-12}\frac{c}{v}.E$$

$$K_{TT} = 8{,}85.10^{-12}; \; E_{TT} = K_{PL}.8{,}85.10^{-12}$$

$$K_{TT}.\frac{V_{TT}}{d_{TT}} = K_{PL}\frac{V_{PL}}{d_{PL}} \rightarrow V_{TT} = \frac{K_{PL}.V_{PL}.d_{TT}}{K_{TT}.d_{PL}}$$

$$V_{TT} = \frac{2{,}1.210.0{,}13}{3{,}9.0{,}42} = 35\,V$$

40. PVC có khối lượng riêng là $0{,}91\frac{g}{cm^3}$. Khối phân tử là $35000\frac{g}{mole}$. PVC tổng hợp từ VC(C_2H_3Cl). Xác định độ phân cực P(polarization) trong 1 m^3 khi chiều dài của lưỡng cực là 0,01 nm?

Giải: Số phân tử PVC trong 1 cm^3 là:

$$N = \frac{0{,}91.6{,}02.10^{23}}{35000} = 2{,}6.10^{18}\,\frac{PT}{cm^3}$$

$$\text{M mers} = 3{,}1 + 2.12 + 1.35{,}5 = 62{,}5\,\frac{đvkl}{mer}$$

$$\text{Số mer } N = \frac{35000}{62{,}5} = 560\frac{mer}{PT}$$

$$\text{Số } \frac{mers}{m^3} = 560\frac{mers}{PT}.2{,}6.10^{24}\,\frac{PT}{m^3} = 1{,}456.10^{27}\,\frac{mers}{m^3}$$

Cứ mỗi mer có một moment lưỡng cực:

$$P_c = q.d\,; \quad P_v = \sum\frac{P_c}{V} = \sum\frac{q.d}{V}$$

Trong một mer có 24 điện tử: C có 6 điện tử, H có 1 điện tử và Cl có 17 điện tử:

24 điện tử/mer.$1{,}6.10^{-19}$C/điện tử.10^{-11}m.560 mer/mole

$$\sum\frac{q.d}{V} = 2{,}1.10^{-26}\,\frac{c.m}{mole}.2{,}6.10^{24}\,\frac{mole}{m^3} = 54{,}6\frac{c}{m^2}.10^{-3}$$

$$\sum\frac{q.d}{V} = 54{,}6.10^{-3}\,\frac{c}{m^2}$$

41. Có bao nhiêu moment lưỡng cực cho 1 mm^3 nhựa PS.

42. Xác định điện dung của tụ điện với kích thước của bản tụ điện: 3,1 × 102 *cm* và chiều dày 0,025 *mm* trong các vật liệu:

1- Chân không

2- PVC

3- PTFE (*poytetrafluroethylen*).

Xây dựng đồ thị quan hệ giữa điện dung C và tần số f theo bảng sau:

Tần số f (Hz)	K PVC	K PTFE	Tần số f (Hz)	K PVC	K PTFE
10^2	6,5	2,1	10^7	2,9	2,1
10^3	5,6	2,1	10^8	2,8	
10^4	4,7	2,1	10^9	2,6	
10^5	3,9	2,1	10^{10}	2,6	
10^6	3,3	2,1			

Giải:

$C = \dfrac{K\varepsilon_0.A}{d}$. Nếu 10^2 chu kỳ/*s* thì K_{PVC} = 6,5 nên:

$$C = \frac{6{,}5.8{,}85.10^{-12}(0{,}01.1{,}02}{25.10^{-6}}\frac{A.s}{V.m} = 0{,}073\ \mu F$$

$$C = \frac{6{,}5.8{,}85.10^{-12}(0{,}01.1{,}02}{25.10^{-6}} = 0{,}0112\ \mu F$$

$$C_{PTFE} = 0{,}0112\mu F.2{,}1 = 0{,}02352\mu F$$

Tính điện dung cho các tần số khác chỉ có PVC thay đổi còn chân không và PTFE không thay đổi.

43. $BaTiO_3$ có cấu trúc như hình dưới đây. Tính độ phân cực P của $BaTiO_3$.

Giải:

Ion	q_c	d_m	$P_c = q.d$ [C.m]
Ba^{2+}	$+2(1{,}6.10^{-19}C)$	0	0
Ti^{4+}	$+4(1{,}6.10^{-19}C)$	$+0{,}006.10^{-9}$	$3{,}84.10^{-30}$
$2O^{2-}$ (ở giữa)	$-4(1{,}6.10^{-19}C)$	$-0{,}006.10^{-9}$	$3{,}84.10^{-30}$
O^{2-} (ở đáy)	$-2(1{,}6.10^{-19}C)$	$-0{,}008.10^{-9}$	$2{,}56.10^{-30}$
			$\Sigma\ 10{,}24.10^{-30}$C.m

$$P = \sum \frac{q.d}{V}$$

$$V = 0{,}403.0{,}398.10^{-27} m^3$$

$$P = \frac{10{,}24.10^{-30}}{0{,}403.0{,}398.10^{-27}} \cdot \frac{c.m}{m^3} = 0{,}16 \frac{c}{m^2}$$

44. Một mặt của một tụ điện đặt song song có điện tích là $3{,}5.10^{-11}C$. Diện tích của tụ điện (một mặt) là $160mm^2$, khoảng cách giữa hai bản là $3{,}5mm$.

a) Phải đặt điện thế là bao nhiêu khi hằng số điện môi là 5?

b) Nếu trong chân không thì phải đặt điện thế là bao nhiêu?

c) Xác định điện dung cho a, b.

d) Xác định độ phân cực cho a.

Chương 5

TÍNH CHẤT TỪ VÀ QUANG

5.1 TÍNH CHẤT TỪ VÀ QUANG

5.1.1 Những khái niệm cơ bản

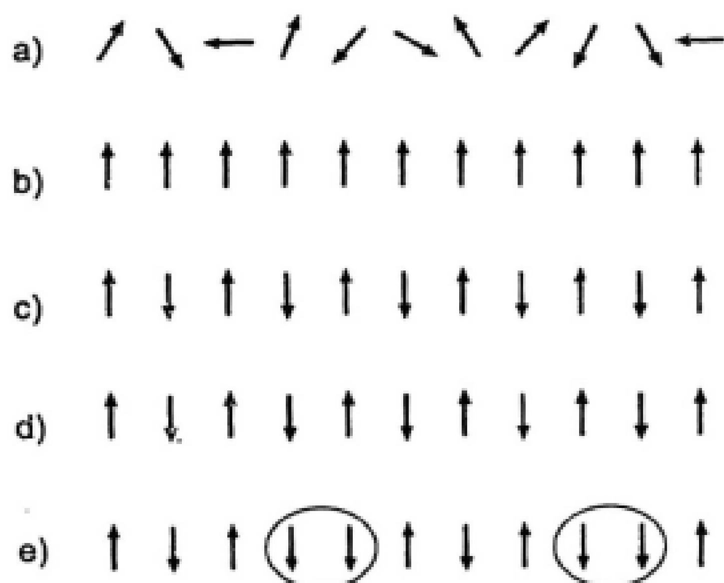
1- Lý thuyết cấu tạo chất nêu rõ

a- Điện tử quay quanh hạt nhân xuất hiện moment từ dọc theo trục quay. Dạng này rất nhỏ, thường không có ý nghĩa thực tế.

b- Các điện tử quay quanh nó xuất hiện moment từ spin. Theo lý thuyết của Pauly chỉ có hai điện tử có spin trái dấu quay cùng quỹ đạo moment từ triệt tiêu nhau. Nghĩa là không thể xuất hiện moment từ.

c- Nếu điện tử không ghép đôi thì sẽ xuất hiện moment từ spin. Như vậy, sự xuất hiện tính chất từ của vật liệu là do các điện tử độc thân gây nên. Nhưng tính chất từ của vật liệu phụ thuộc vào chiều hướng moment từ. Điều này phụ thuộc vào cấu trúc vật liệu, cấu trúc các lớp điện tử của vật liệu.

d- Điện tử không ghép đôi thường xuất hiện ở các kim loại, thuộc nhóm chuyển tiếp, ở các lớp điện tử d và f. Thông thường có năm trường hợp trong hệ nhiều nguyên tử như sau:



Trường hợp a: Các điện tử không ghép đôi, có thể nằm ở các hướng khác nhau. Tổng moment từ có thể bằng không hay khác không. Trường hợp này người ta gọi là Paramanhetic.

Trường hợp b: Các moment từ song song cùng chiều. Trường hợp này gọi là Ferromanhetic

Trường hợp c: Các moment từ song song ngược chiều ta gọi là Antiferromanhtic.

Trường hợp d: Các moment từ song song ngược chiều nhưng giá trị của moment từ khác nhau nên tổng moment từ khác không. Trường hợp này người ta gọi là FerriManhenhetic.

Trường hợp e: Giống như trường hợp c nhưng có những cặp ghép cùng chiều như trường hợp b. Điện tử không ghép đôi của nhóm chuyển tiếp có orbital d, thường không tham gia liên kết điện tử có thể ở mức năng lượng cao và mức năng lượng thấp hơn, phụ thuộc vào cấu trúc.

Nếu cấu trúc dạng octa thì đám mây điện tử $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ có mức năng lượng cao, còn d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} có mức năng lượng thấp.

Nếu cấu trúc dạng tetra thì ngược lại: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} có mức năng lượng cao, còn $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ có mức năng lượng thấp.



Trong kim loại hay nhóm oxyt ở nhóm chuyển tiếp như: Cr, Mn, Fe, Co, Ni và một số nguyên tố họ Lantan thì moment từ có dạng ferro hay antiferro.

***Bảng 5.1** Các kim loại có cấu trúc octa*

Kim loại và lớp điện tử	Hợp chất	t_{2g}(thấp) d_{xy} d_{xz} d_{yx}	e_g(cao) $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}	Điện tử không ghép đôi
Cr $3d^5$ $4s^1$		↑ ↑ ↑	↑ ↑	5
	Cr^{3+}	↑ ↑ ↑		3
	Cr^{2+}	↑ ↑ ↑	↑	4
Mn $3d^5$ $4s^2$		↑ ↑ ↑	↑ ↑	5
	Mn^{3+}	↑ ↑ ↑	↑	4
	Mn^{2+}	↑ ↑ ↑	↑ ↑	5
Fe $3d^6$ $4s^2$		↑↓ ↑ ↑	↑ ↑	4
	Fe^{3+}	↑ ↑ ↑	↑ ↑	5
	Fe^{2+}	↑↓ ↑ ↑	↑ ↑	4
Ni $3d^8$ $4s^2$		↓↑ ↓↑ ↓↑	↑ ↑	2
	Ni^{2+}	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑ ↑	
Cu $3d^{10}$ $4s^1$		↑↓ ↑↓ ↑↓	↓↑ ↓↑	
	Cu^{2+}	↑↓ ↑↓ ↑↓	↓↑ ↑	
Zn $3d^{10}$ $4s^2$		↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	
	Zn^{2+}	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	

2- Lý thuyết về cấu trúc nêu rõ

Các kim loại và hợp kim của nhóm chuyển tiếp: Cr Mn Fe Co Ni và một số nguyên tố họ Lantan là dạng ferro hay antiferro. Đối với Fe thì các moment từ định hướng theo các phương [100] Ni theo phương [111] và Co theo phương của c. Ba kim loại nêu trên Fe Co Ni: Số điện tử độc thân không giống như lý thuyết đã trình bày ở bảng (5.1). Tuy lớp 4s đã điền đầy hai điện tử nhưng điện tử từ 4s có thể nhảy xuống 3d, như vậy số điện tử độc thân thực tế sẽ thay đổi.

Ví dụ: Fe: $3d^6$ $4s^2$: số điện tử không ghép đôi thực tế chỉ có 2,2. Như vậy trung bình một nguyên tử Fe chỉ có 2,2 điện tử không ghép đôi cho $2{,}2\mu_B$. Nhưng quá trình nghiên cứu thấy rằng thực tế cấu hình của Fe là $d^{7,4}s^{0,6}$. Nghĩa là 1,4 số điện tử từ s nhảy xuống d. Trong 7,4 điện tử ở orbital d thì có 4,81 spin và 2,6 đủ đôi. Thực tế thì:

Fe: 2,2 không ghép đôi

Co: 1,7 không ghép đôi

Ni: 0,6 không ghép đôi.

Số moment từ Borh cho Fe là $2{,}2\mu_B$, cho Co là $1{,}7\mu_B$ và cho Ni là $0{,}6\mu_B$. Tính chất từ của vật liệu thường biểu diễn bằng moment từ μ. Moment từ này liên quan trực tiếp đến điện tử không ghép đôi. Borh đưa ra giá trị moment từ spin là:

$$\mu_B = 9{,}27.10^{24} A.m^2$$

3- Chất rắn trong từ trường

Chất rắn (kim loại hay oxyt vô cơ) bản thân có từ tính hay không có từ tính đặt trong từ trường ngoài thì tính chất từ của vật liệu sẽ thay đổi. Khái niệm mà ta đã biết là cảm ứng từ B (*magnetic induction*) hay mật độ từ trường B (*magnetic fluse density)*

Ta gọi:

H - từ trường ngoài; B- mật độ từ trường

μ - độ thẩm từ (*permeability*)

$$B = \mu.H \text{ hay } \mu = \frac{B}{H} \tag{5.1}$$

So sánh các công thức điện và từ:

$$\sigma = \frac{matdodongdien}{gradientdienthe} = \frac{i}{E}; \quad \mu = \frac{Matdotu}{Gradienttutruong}\frac{B}{H}$$

$$\sigma = \frac{\frac{A}{m^2}}{\frac{V}{m}} = \Omega^{-1}.m^{-1}; \qquad \mu = \frac{\frac{V.s}{m^2}}{\frac{A}{m}}$$

Nếu vật liệu đặt trong từ trường ngoài H, vật liệu có cảm ứng từ B:

$$B = \mu_o.H + \mu_o.M; \qquad B = \mu_o(H + M) \tag{5.2}$$

μ_o là độ thẩm từ trong chân không.

$$\mu_o = 4\pi.10^{-6}\,\frac{Henry}{m}$$

M- độ từ hóa của chất rắn. Từ (5.1) ta có:

$$\mu = \frac{B}{H} = \mu_o + \mu_o.\frac{M}{H} \tag{5.3}$$

$$\frac{M}{H} = \chi_M \tag{5.4}$$

hay:

$$\mu = \mu_o(1 + \chi_m) \tag{5.5}$$

$\mu_r = \dfrac{\mu}{\mu_o}$ là độ thẩm từ của chất rắn so với chân không.

Nếu $\mu_r < 1$ hay $\chi_m < 0$. μ_r khoảng 5.10^{-6} thì vật liệu này gọi là Diamanhetic

Nếu $\mu_r > 1$, $\chi_m > 0$, $\mu_r \approx 1{,}01$ thì gọi là Paramanhetic.

Nếu $\mu_r >> 1$ khoảng 10^6 hay $\chi_m >> 0$ thì gọi là Ferromanhetic.

Diamanhetic: χ_m rất nhỏ khoảng 5.10^{-6}. Loại này khi có trường ngoài thì xuất hiện cảm ứng từ, nhưng H = 0 thì không có từ.

5.1.2 Tính chất từ của vật liệu vô cơ

Như đã nêu vật liệu vô cơ là kim loại và các oxyt của nó có tính chất từ. Khi không có trường bên ngoài, bản thân vật liệu này vẫn sinh ra từ trường, nghĩa là trạng thái điện tử không ghép đôi vẫn tồn tại và các moment lưỡng cực ở trạng thái Ferro hay Ferri. Như vậy, tính chất từ của vật liệu vô cơ phụ thuộc vào trạng thái của điện tử.

Ví dụ: Các nguyên tố trong họ Lantan như Yb: $4f^{14}$, Lu: $4f^{14}$ ở nhiệt độ thường là Antiferromanhetic, nhưng thay đổi nhiệt độ thì từ Paramanhetic → Antiferromanhetic → Ferromanhetic.

Khi biến kim loại Mn Fe Co Ni thành các oxyt MnO FeO CoO NiO thì tất cả các oxyt này đều là Antiferromanhetic, nghĩa là không có từ tính mặt dù nó có các điện tử độc thân. Như vậy, có sự kết hợp giữa e_g orbital d và orbital p của ion O^{-2} thành cặp spin ngược chiều nhau.

Trong cấu trúc spinel $[Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4]_8$ (Fe_3O_4) thì Fe^{2+} và Fe^{3+} nằm ở vị trí khác nhau trong cấu trúc:

- Fe^{2+} có thể ở vị trí octa (6f)
- Fe^{3+} có thể ở vị trí octa và tetra (6f và 4f)

Hay $[Fe^{3+}]_{Tetra}[Zn^{2+}, Fe^{3+}]_{octa}O_4$... Thành phần của sắt là: $[RFe_2O_4]_8$. Trong đó R có thể là $Fe^{2+}Ni^{2+}$ Co^{2+} Mn^{2+} Zn^{2+}. Xem bảng (5.1) để biết được điện tử không ghép đôi và vị trí của các ion trong ô cơ bản.

Trong ô cơ bản của $[Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4]_8$ thì:

- Có 32 ion O^{2-}: không có từ.
- Có 8 ion Fe^{2+} và 8 ion Fe^{3+} ở vị trí 6f nên moment từ cùng chiều, ký hiệu ↑.
- Có 8 ion Fe^{3+} ở vị trí 4f ký hiệu ↓.

Tổng toàn bộ moment từ trong ô cơ bản theo bảng 5.2.

Bảng 5.2

Vị trí	Chiều của spin	Số ion Fe^{2+} $4\mu_B$	Số ion Fe^{3+} $5\mu_B$	Tổng μ_B	Moment từ $\mu_B = Am^2$
6f	↑	8		+32	$+32.9,27.10^{-24}$
6f	↑		8	+40	$+40.9,27.10^{-24}$
4f	↓		8	−40	$-40.9,27.10^{-24}$
		Σ = 8	Σ = 16	Σ = 32	$\Sigma = 32.9,27.10^{-24}$

Hợp chất tổng quát: $[Fe^{3+}]_{Tetra}[M^{2+}Fe^{3+}]_{octa}O_4$

M^{2+} có thể là: Zn^{2+} Mg^{2+} Ni^{2+} Co^{2+} Fe^{2+} Mn^{2+}.

Các ion M^{2+} ở vị trí 6f (octa) nhưng số spin không ghép đôi khác nhau (bảng 5.1). Theo lý thuyết nếu M^{2+} là Zn^{2+} Mg^{2+} ở vị trí 6f (octa) thì tổng moment từ = 0 vì Zn^{2+} và Mg^{2+} không có điện tử không ghép đôi. Còn Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+} cũng ở vị trí 6f nhưng số điện tử không ghép đôi sẽ khác nhau. Do đó, tổng moment sẽ khác nhau.

Ví dụ: M^{2+} là Zn^{2+}

$Zn^{2+} \uparrow$ $8Zn^{2+}.0\mu_B.9{,}27.10^{-24} = 0$

$Fe^{3+} \uparrow$ $8Fe^{3+}.5\mu_B.9{,}27.10^{-24}$

$Fe^{3+} \downarrow$ $-8Fe^{3+}.5\mu_B.9{,}27.10^{-24}$

$\Sigma = 0$

M^{2+} là Mn^{2+}

$Mn^{2+} \uparrow$ $8Mn^{2+}.5\mu_B.9{,}27.10^{-24}$

$Fe^{3+} \uparrow$ $8Fe^{3+}.5\mu_B.9{,}27.10^{-24}$

$Fe^{3+} \downarrow$ $8Fe^{3+}.5\mu_B.9{,}27.10^{-24}$

$\Sigma p_m = 3{,}7.10^{-22} A.m^2$

Theo (5.2) $B = \mu_0(H + M)$ khi không có trường ngoài $H = 0$ thì độ từ hóa của vật liệu là tổng moment từ cho một đơn vị thể tích.

$$M = \Sigma \frac{P_m}{V}$$

V - thể tích ô cơ bản

Nếu biết được thể tích ô cơ bản sẽ tính được M

Ví dụ ô cơ bản là hình lập phương có $a = 0{,}85nm$

$$M = \Sigma \frac{p_m}{V} = \frac{3{,}7.10^{-22}\ A.m^2}{(0{,}85.10^{-9}\ m)^3} = 600000 \frac{A}{m}$$

Tính moment từ spin μ_s theo lý thuyết cơ học lượng tử hay xác định bằng thực nghiệm sẽ khác hơn so với tính theo điện tử không ghép đôi ở bảng 5.1 và các bài ví dụ trên. Như phần đầu đã nêu rõ: hai nguyên nhân làm xuất hiện tính chất từ của vật liệu là sự chuyển

động của điện tử trên quỹ đạo và do quay quanh nó. Nhưng quan trọng là moment từ spin. Công thức đã tính moment từ spin theo cơ học lượng tử:

$$\mu_s = g\sqrt{s(s+1)} \quad (5.6)$$

s- số lượng tử spin $s = \frac{1}{2}$; g - tỷ lệ xấp xỉ = 2. μ_s cho một điện tử không ghép đôi:

$$\mu_s = 2\sqrt{\frac{1}{2}(1+\frac{1}{2})} = 2\sqrt{\frac{3}{4}} = \sqrt{3} = 1,73M_B$$

Nếu nguyên tử chứa nhiều hơn một điện tử không ghép đôi thì μ_s được tính theo công thức:

$$\mu_s = g\sqrt{S(S+1)} \quad (5.7)$$

S- tổng số moment từ spin cho các điện tử không ghép đôi.

Ví dụ: Fe^{3+}. Từ bảng 5.1 Fe^{3+} chứa năm điện tử không ghép đôi:

$$S = \frac{5}{2}$$

$$\mu_s = 2\sqrt{\frac{5}{2}(\frac{5}{2}+1)} = 5,92\mu_B$$ lần lượt có thể tính cho các nguyên tố khác.

5.2 TÍNH CHẤT QUANG

5.2.1 Mở đầu

Khi chiếu chùm tia sáng vào bề mặt vật liệu thì sẽ có các hiện tượng vật lý và hóa học xảy ra như sau:

- Ánh sáng phát ra từ nguồn sáng với phổ liên tục như:
  + Ánh sáng trắng phát ra từ đèn tròn
  + Ánh sáng vàng phát ra từ đèn Narti
  + Ánh sáng mặt trời.
- Ánh sáng có dạng sóng λ: từ $7.10^{-5}cm$ (màu đỏ), $4.10^{-5}cm$ (màu tím), có tốc độ ánh sáng $c = 3.10^{10}cm.s^{-1}$.
- Ánh sáng xem như là một lượng tử gọi là photon

Tần số ánh sáng $\nu = \frac{c}{\lambda}$ (5.8)

Năng lượng photons:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

h - hằng số Planck $h = 6,6262.10^{-34} Js$; $J = 6,24.10^{18} eV$

Khi chiếu chùm tia sáng vào vật liệu có thể xảy ra:

- Hấp phụ (*absorption*)
- Phản xạ (*reffection*)
- Xuyên qua (*transmission*).

Khi ánh sáng trắng hay tia sáng mặt trời (tổ hợp các bước sóng của các màu thấy được) đập vào vật thể nào đó nếu phản xạ toàn phần thì mắt ta nhận thấy vật đó màu trắng.

Nếu toàn bộ các tia đập vào vật thể hấp phụ toàn phần thì mắt ta nhận thấy vật thể màu đen.

Nếu vật thể hấp phụ ánh sáng có bước sóng khác thì ta cảm nhận có màu.

Như vậy màu sắc là kết quả của sự hấp phụ có chọn lọc miền xác định trong phổ liên tục của ánh sáng chiếu vào vật thể và phản xạ lại nằm trong miền thấy được từ 400-700*nm*.

5.2.2 Các hiện tượng vật lý khi tác dụng ánh sáng lên vật liệu

1- Hiện tượng phát quang

a- Cơ sở lý thuyết

Lý thuyết cấu tạo chất nêu rõ các điện tử (e) trong nguyên tử đều chiếm giữ một mức năng lượng khác nhau từ mức năng lượng cao đến mức năng lượng thấp. Dưới tác dụng của điều kiện bên ngoài (ánh sáng, nhiệt, cơ học) điện tử luôn nhận năng lượng và nhảy lên ở mức cao hơn (xem 4.1) và có xu hướng nhảy về mức năng lượng thấp hơn (tỏa năng lượng dưới dạng quang nhiệt).

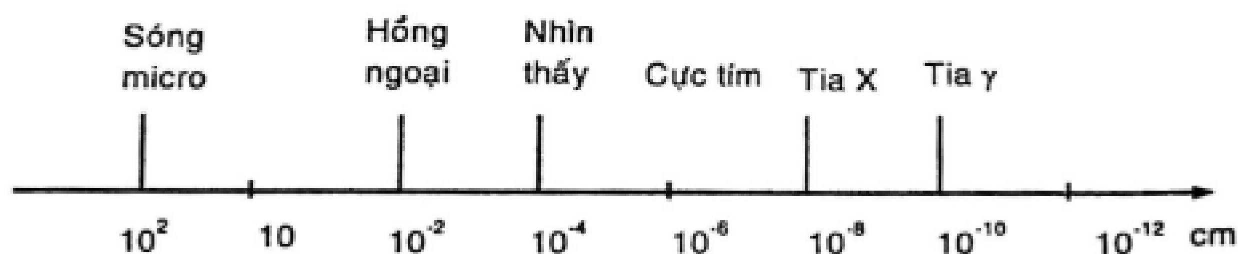
Như vậy các điện tử ở các lớp khác nhau đều có khả năng nhận được năng lượng và tùy trường hợp có thể nhảy lên mức khá cao và thoát ra môi trường. Ở đây ta quan tâm đến hiện tượng phát quang.

Ví dụ: Na: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1$. Lớp 3s chỉ có một điện tử, các mức cao hơn là 3p 3d 4p 5s... 6s 5d: không có điện tử chiếm giữ. Nếu điện tử ở lớp 3s nhận năng lượng từ ánh sáng của nguồn ngoài thì có thể nhảy lên 3p; sau đó nhảy trở lại 3s, phát ra photon có bước sóng $\lambda = 5890\,\mathring{A}$ (ứng với ánh sáng màu vàng).

Nhưng xét về mặt xác suất thì *e* có khả năng nhảy lên mức có năng lượng rất cao như 6s và lập tức nhảy xuống các mức 3d 4s 3p 3s và cho photons có bước sóng khác nhau. Theo nguyên lý chung, *e* sẽ nhảy về mức thấp nhất mà không có *e* chiếm giữ (hai điện tử ở cùng một mức có spin trái dấu). Xét một *e* nào đó photon phát ra không liên tục (có hiện tượng tối sáng), mặt khác *e* ở mức năng lượng rất cao (thế năng rất lớn) nhảy xuống rất thấp, năng lượng đủ để bắn phá vào mức năng lượng thấp nhất (thậm chí ở lớp K – lớp đầu tiên). Nếu điện tử của lớp này bật ra sẽ có một trống điện tử thì lập tức lớp $2p \rightarrow 1s$ cho một sóng photon ứng với bước sóng $\lambda = 11{,}91\,\mathring{A}$ ứng với tia X. Như vậy, tia X là đặc biệt của hiện tượng vật lý nêu trên.

Nhưng thông thường các điện tử được kích thích nhảy lên mức cao và trở về mức thấp có thể phát ra ánh sáng hay ở dạng nhiệt.

Hiện tượng phát quang đó là *e* nhảy từ mức cao nhảy trở về mức thấp thoát ra photon có các bước sóng khác nhau nhìn thấy và không nhìn thấy:



Hình 5.3

Vật liệu sau khi nhận năng lượng từ các nguồn sáng khác nhau (ánh sáng mặt trời, tia catốt dòng điện tử) thì phát ra ánh sáng có bước sóng tương ứng nhìn thấy được có một tên chung là hiện tượng phát sáng. Hiện tượng này có thể chia ra hai dạng:

- *Pluorescence:* nếu tác dụng ánh sáng tia cực tím trong thời gian ngắn ≤ 10^{-8} s sẽ phát ra các tia nhìn thấy được (có màu sắc khác nhau). Khi cắt nguồn chiếu sáng thì hiện tượng phát sáng cũng ngưng.

- *Phosphorescence:* nếu tác dụng ánh sáng tia cực tím khoảng 10^{-8}s, sau đó cắt nguồn sáng thì sự phát quang có thể là giây phút, giờ sau đó. Điều đó phụ thuộc vào cấu trúc vật liệu quang.

b- Các vật liệu phát quang

Chế tạo vật liệu phát quang bao gồm:

- Vật liệu nền
- Chất hoạt tính
- Chất nhạy

Vật liệu nền: có cấu trúc khác nhau, là thành phần cấu trúc cơ bản của vật liệu có khả năng phản ứng với các chất phụ gia như chất hoạt tính, chất nhạy hóa, giữ ổn định cho vật liệu trong quá trình làm việc. Chất nền có các dạng như sau:

- Chất điện môi: $Cd_2B_2O_5$, Zn_2SiO_4, $ZrSiO_4$, $3Ca_3(PO_4)_2Ca(CiF)_2$, $CaWO_4$

- Chất bán dẫn như ZnS, ZnO.

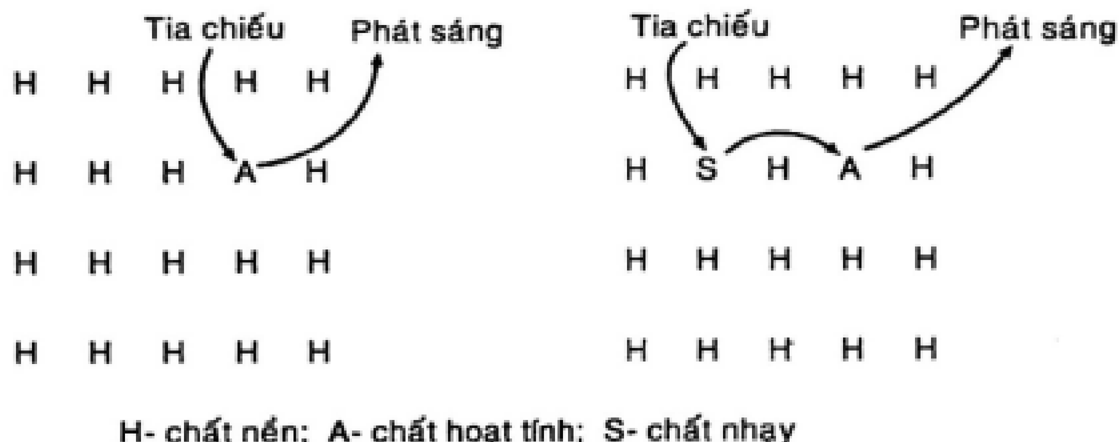
Các chất hoạt tính:

Các loại oxyt: Mn^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+} Eu^{2+}...

Các hóa trị khác: Cr^{3+} Ag^{+} Sb^{3+}

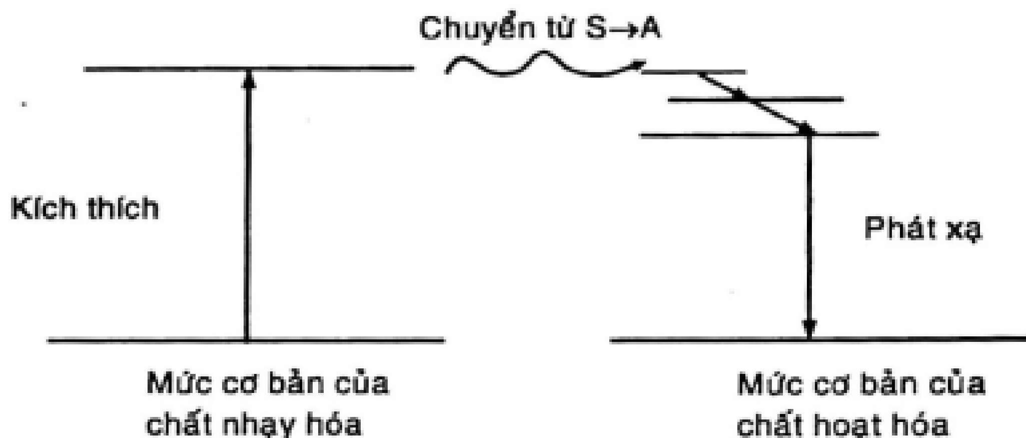
Các chất nhạy: phổ biến là các hợp chất phosphor

Cơ sở cấu trúc của vật liệu như hình 5.4.



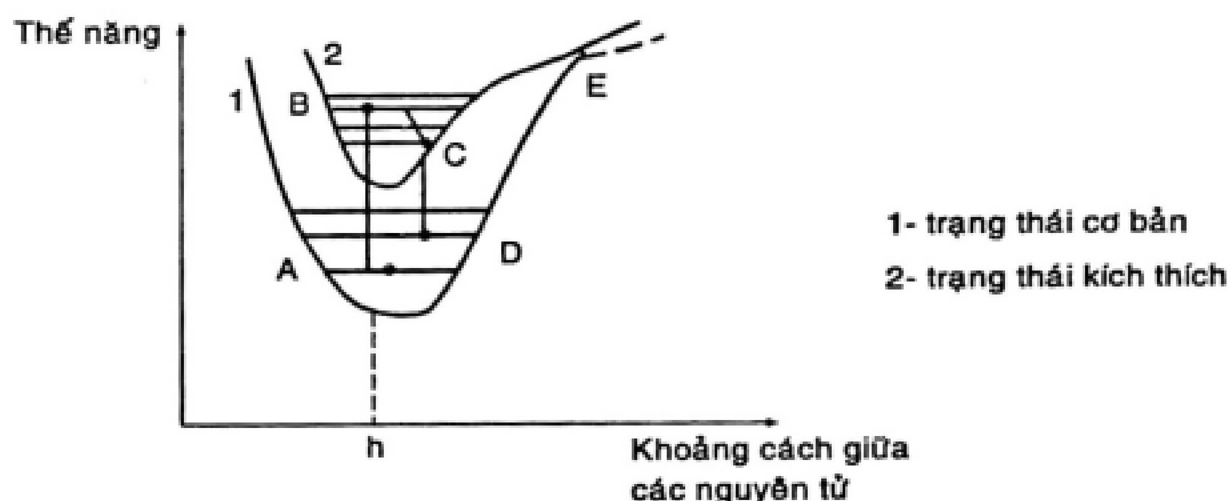
Hình 5.4 *Cấu trúc vật liệu phát quang*

Sơ đồ nguyên lý làm việc:



Hình 5.5 *Sơ đồ hoạt động của chất phát quang*

Khi kích thích thì các điện tử ở chất nền không thể nhảy lên mức cao được vì khe năng lượng E_g khá lớn. Nhưng chất nhạy hóa có mức năng lượng gần như nhau. Khe năng lượng E_g nhỏ nên khi kích thích thì điện tử của chất nhạy hóa nhảy lên mức cao, sau đó chuyển qua mức năng lượng tương đương của chất hoạt hóa (H.5.5) nằm bên cạnh, không tiêu hao năng lượng, nghĩa là không phát ra tia photon. Năng lượng rất nhỏ này chỉ tỏa ra ở dạng nhiệt trong chất nền. Cuối cùng *e* ở mức năng lượng cao (trong chất hoạt hóa) nhảy về mức cơ bản và phát ra tia có bước sóng khác nhau nằm trong miền ánh sáng nhìn thấy được. Ta nhận ra màu của ánh sáng. Biểu đồ năng lượng được thể hiện ở hình 5.6.



***Hình 5.6** Mô hình các mức năng lượng*

Quá trình kích thích là quá trình tác dụng của năng lượng bên ngoài như các dạng ánh sáng, nhiệt lên các điện tử ở trạng thái cơ bản của trung tâm hoạt hóa ở mức năng lượng A nhảy lên mức B mức kích thích rồi thì chuyển từ B sang C tỏa ra năng lượng nhỏ ở dạng nhiệt phân tán. Từ trung tâm hoạt hóa nhảy về mức D và phát ra ánh sáng. Năng lượng kích thích từ A $\rightarrow$ D lớn hơn năng lượng từ C $\rightarrow$ D.

Khi $E = \frac{h.c}{\lambda}$, nếu E giảm thì λ sẽ tăng. Như vậy ánh sáng phát ra có bước sóng lớn hơn sóng kích thích. Nếu kích thích với năng lượng lớn hơn E (gặp nhau giữa đường 1 và 2 trên hình 5.6) thì E sẽ trở về D mức cơ bản không phát ra ánh sáng và chỉ tỏa ra dạng nhiệt. Nếu kích thích bằng tia cực tím thì ánh sáng phát ra có bước sóng 400**nm** đến 500*nm* (thuộc miền sáng nhìn thấy).

Những năm gần đây, thế giới nghiên cứu rất nhiều về các chất hoạt tính và các chất nền. Những chất phát quang mới là những chất kết hợp chặt chẽ giữa chất hoạt tính và chất nền. Vấn đề này liên quan đến cấu trúc và mức năng lượng của các ion phụ gia. Các loại chất nền sử dụng hợp chất $Ca_5(PO_4)_3F$. Ion F^- hay Cl^- có thể thay đổi sự phân bố và chiều dài sóng trong phổ nhiễu xạ. Do đó, có thể thay đổi vị trí mức năng lượng của ion hoạt tính và có thể thay đổi bước sóng của tia nhiễu xạ.

Chất nền	Chất hoạt hóa	Màu
Zn_2SiO_4	Mn^{2+}	Xanh lá cây
Y_2O_3	Eu^{3+}	Đỏ
$CaMg(SiO_3)_2$	Ti	Xanh da trời
$CaSiO_3$	Pb, Mn	Vàng - Cam
$(Sr,Zn)_3(PO_4)_2$	Sn	Cam
$Ca_5(PO_4)_3(Cl,F)$	Sn, Sb	Trắng

Ion Eu^{3+} là chất hoạt hóa rất quan trọng sử dụng cùng với chất hoạt hóa là phophor đỏ để tạo màu cho TV.

Năng lượng hấp phụ của vật liệu và ánh sáng phát ra phụ thuộc rất nhiều vào chất nền và chất hoạt hóa. Khi Eu^{3+} vào trong cấu trúc của chất nền thì có thể nằm ở những vị trí khác nhau. Nếu E_u^{3+} cho thêm vào trong hỗn hợp $NaLuO_2$ và Ba_2GdNbO_6 thì nó nằm ở vị trí trung tâm của ô và điện tử có thể chuyển từ từ $5D_o \rightarrow 7F$ và kết quả là khi phát xạ cho ánh sáng màu cam. Khi Eu^{3+} không nằm ở vị trí tâm thì điện tử chuyển từ $5D_o \rightarrow 7F_2$ khi phát xạ cho ánh sáng đỏ. Khi sử dụng TV màu hay máy vi tính có ba loại màu (do chất nền và chất hoạt tính khác nhau tạo nên màu):

Màu đỏ: YVO_4: Eu^{3+}

Màu xanh: ZnS: Ag^+

Màu lục: ZnS: Cu^+

Đen trắng là kết hợp giữa ZnS + Ag^+ (xanh lục) và (Zn,Cd)S + Ag^+ (màu vàng).

Trong những năm gần đây những vật liệu phát quang mới được nghiên cứu và áp dụng, trên cơ sở thay đổi cấu trúc và phụ gia đã tìm thêm miền hấp phụ trung gian. Theo quy luật dự trữ năng lượng hay miền năng lượng phụ, sự hấp phụ ánh sáng chia ra hai giai đoạn như sau: Giai đoạn trung gian nằm trong miền cấm E_g.

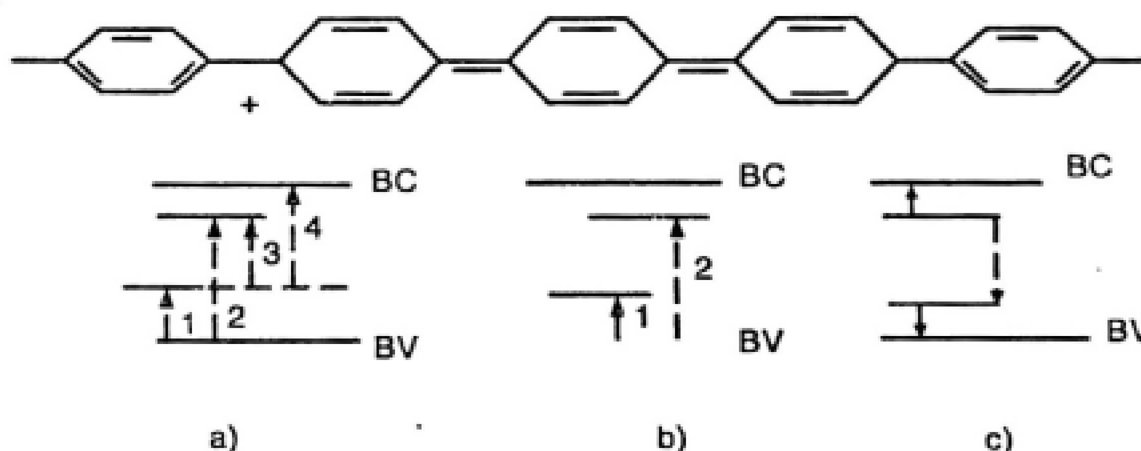


Hình 5.7 Sơ đồ nguyên tắc của hiệu tượng tự phát quang

Đối với các hợp chất hữu cơ tồn tại mối liên kết π như polyaxetylen (PA), polypraphenylen (PPP), polyparaphenylen (PPV), polyanylyne (PANi) khi hấp phụ tia hồng ngoại thì điện tử từ miền hóa trị lên miền dẫn ($\pi \rightarrow \pi^*$) hay tương ứng sự kích thích điện tử từ HOMO đến LUMO (từ mức cơ bản lên mức kích thích).

Trong nhân thơm và dị vòng khi kích thích thì $\pi \rightarrow \pi^*$. Năng lượng hấp phụ E phụ thuộc vào cấu trúc của polymer, sự khuyết tật và thành phần của chất phụ gia. Miền cấm E_g của polymer có những giá trị khác nhau. Khi thay đổi cấu trúc có thể xuất hiện các miền hấp phụ trung gian nằm trong miền cấm nên tính chất hấp phụ và phát quang rất khác nhau.

Ví dụ: PPP khi có phụ gia AsF_5 cho ta có các miền hấp phụ có năng lượng rất thấp: từ 2,5 eV, còn 0,5 eV. Khi khảo sát PPP tồn tại các dạng khác nhau khi có phụ gia thì cũng xuất hiện các trạng thái cục bộ nằm trong miền E_g như hình 5.8.



Hình 5.8 Cấu tạo PPP mạch vòng khi có khuyết tật, các mức trung gian nằm trong miền cấm

Từ hình 5.8 ta thấy rằng khi kích thích thì các điện tử miền hóa trị (BV) lên miền dẫn (BC) có thể theo các con đường: 1, 2, 3, 4. Do sự khuyết tật cục bộ của PPP nên khi kích thích có thể theo cơ chế (H.5.8a) hay (H.5.8b). Hình 5.8c là điện tử ở trạng thái kích thích nên có thể về mức cơ bản phát ra ánh sáng có tần số khác nhau để nhận được các màu khác nhau. Người ta nhận xét rằng khi không có phụ gia thì nhận được các màu xanh – xanh lục, bước nhảy năng lượng nằm trong khoảng 1,76 eV.

Như vậy các polymer phát quang có quan hệ chặt chẽ đến cấu trúc, sự khuyết tật và tính chất của phụ gia. Những vấn đề này thế giới đang tập trung nghiên cứu không những về tính chất điện mà liên quan đến tính chất quang và từ.

Giai đoạn 1: Điện tử kích thích được nhảy từ mức cơ bản lên đến mức trung gian là miền giữ năng lượng hay dự trữ năng lượng.

Giai đoạn 2: Điện tử được kích thích lần 2 nhảy lên vùng cao hơn và lập tức nhảy về mức cơ bản và phát ra photon có năng lượng lớn (H.5.7b) (chiều dài sóng có thể nhỏ hơn so với sóng kích thích và phát ra ánh sáng có thể nhìn thấy được).

Các vật liệu nền được tập trung nghiên cứu là YF_3, $NaLa(WO_4)_2$, $\alpha NaYF_4$. Chất chạy: Yb^{3+}, chất hoạt hóa: Er^{3+}.

c- Ứng dụng:

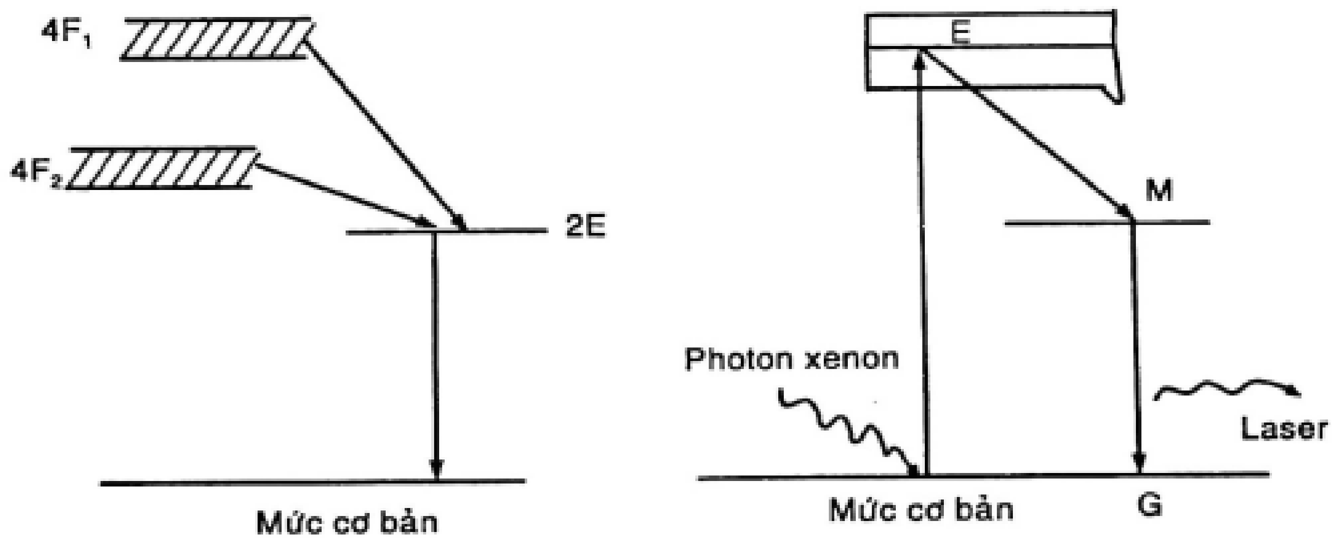
- Laser: (là sự kết hợp giữa cụm từ Light Aplification by Stimulated Emission ò Radiation).

Hiện tượng này phát hiện năm 1960 để chế tạo thiết bị laser. Ngày nay thường dùng là loại laser Ruby.

Hợp chất Al_2O_3 và Cr_2O_3 tạo thành dung dịch rắn thay thế $Al_{2-x}Cr_xO_3$, Cr: 0,05% khối lượng. Cấu trúc của vật liệu giống như $FeTiO_3$. Nếu sản phẩm có màu hồng (hồng ngọc) thì hàm lượng crôm tương đối nhỏ còn sản phẩm có màu xanh (lam ngọc) thì hàm lượng crôm cao hơn.

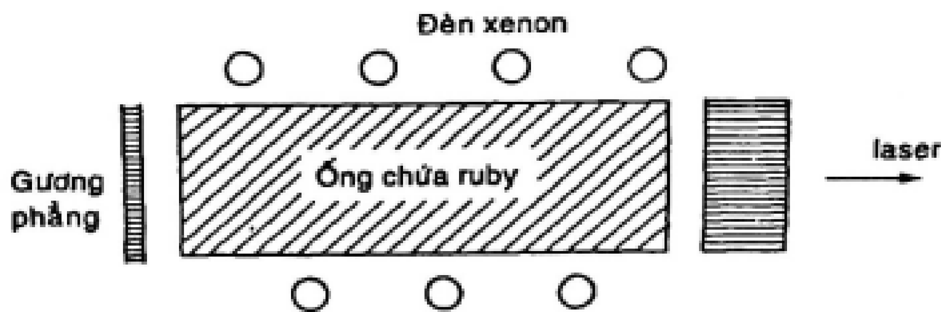
Để kích thích, người ta sử dụng loại đèn đặc biệt (đèn Xenon) các lớp điện tử của Cr^{3+} có ba điện tử t_{2g} (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) khi kích thích từ mức cơ bản $4A_2$ nhảy lên mức cao hơn là $4F_2$ và $4F_1$. Photon của

đèn Xenon phát ra có bước sóng λ = 0,56μm tác dụng lên điện tử của Cr^{3+}, sau đó các điện tử ở mức từ $4F_2$ và $4F_1$ sẽ chuyển về trạng thái 2E (M), cuối cùng các điện tử đều xuống ở mức cơ bản $4A_2$ (G) sẽ phát ra tia laser ứng với bước sóng đỏ có bước sóng λ = 6934 Å như hình 5.9.



***Hình 5.9** Nguyên lý làm việc của thiết bị laser*

Sơ đồ thiết bị laser chỉ ra trên hình 5.10 bao gồm một ống chứa Ruby dài vài *cm* có đường kính 1–2*cm* bao quanh là đèn Xenon ở hai đầu thiết bị đa một bên là một gương phẳng để phản xạ ánh sáng toàn phần và bên kia là thiết bị phát laser. Thiết bị này quay và chọn điều kiện tối ưu để tạo xung với năng lượng thoát ra cao nhất.



***Hình 5.10** Sơ đồ thiết bị laser*

2- Quang điện hóa

Dưới tác dụng của ánh sáng lên vật liệu bán dẫn kiểu *n* hay *p*, điện tử sẽ nhảy từ miền hóa trị lên miền dẫn (xem chương 4–2), nếu điện tử hay lỗ chuyển động ra mạch ngoài sẽ sinh ra dòng điện.

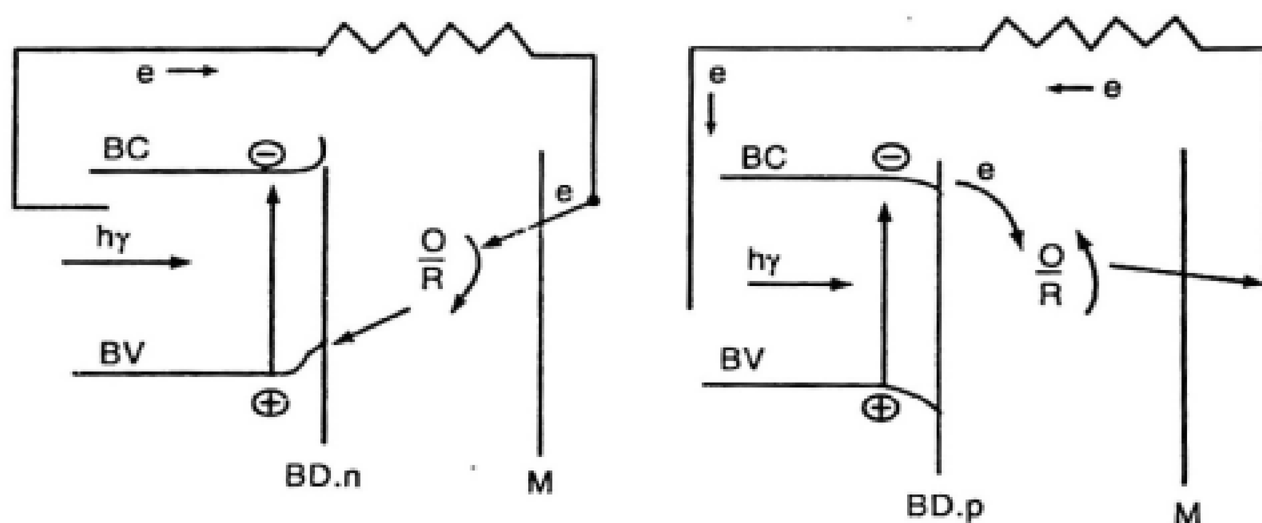
Nghĩa là có thể biến năng lượng ánh sáng thành năng lượng điện. Năng lượng điện này có thể sử dụng cho các trường hợp sau đây:

- Pin quang hóa người ta thường gọi là "pin mặt trời". Loại này thường dùng để dự trữ năng lượng khi có ánh sáng (ban ngày) nộp điện để sử dụng khi không có ánh sáng (ban đêm).
- Tổng hợp hóa học. Nghĩa là năng lượng ánh sáng sử dụng cho một phản ứng hóa học hay sự chuyển đổi: Năng lượng ánh sáng → năng lượng điện → năng lượng cho phản ứng hóa học.

a- Pin quang hóa:

- Vật liệu để chế tạo pin này bao gồm:
  + Vật liệu là bán dẫn làm điện cực kích thích như là: Si Ge Ga InP... hay các oxyt vô cơ: WO_3 TiO_2.
  + Điện cực kim loại M như Pt Ni...
  + Chất điện giải

Sơ đồ nguyên lý như hình 5.11



***Hình 5.11** Sơ đồ hoạt động của pin quang hóa*

Từ hình 5.11 ta thấy rằng khi tác dụng của ánh sáng trên vật liệu bán dẫn kiểu *n* hay *p* khi $h\nu > E_g$ thì điện tử từ miền hóa trị lên miền dẫn. Dung dịch $\frac{O}{R}$ là dung dịch trung gian đóng vai trò là xúc tác.

Bán dẫn kiểu n:


$R - e \rightarrow O$ Điện cực bán dẫn


$O + e \rightarrow R$ Điện cực kim loại


$$O \Leftrightarrow R \qquad (5.10)$$

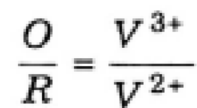
Bán dẫn kiểu p:


$O + e \rightarrow R$ Điện cực bán dẫn


$R - e \rightarrow O$ Điện cực kim loại


$$O \Leftrightarrow R \qquad (5.10)$$

Ví dụ: InP trong dung dịch $VCl_3 + VCl_2 + HCl$


$$\frac{O}{R} = \frac{V^{3+}}{V^{2+}}$$

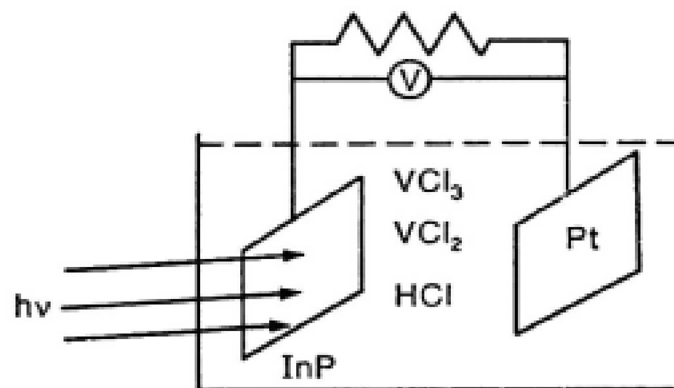
Điện cực bán dẫn (*photocatot*):


$$V^{3+} + e \rightarrow V^{2+} \qquad (5.11)$$

Điện cực kim loại (*anot*):


$$V^{2+} + h^{\bullet} \rightarrow V^{3+} \qquad (5.12)$$

Thực hiện pin quang hóa theo sơ đồ hình 5.12.



Hình 5.12 *Sơ đồ pin quang hóa hệ thống InP/Pt*

Nguồn quang hóa này cho công suất $89 \frac{mV}{cm^2}$

Khi sử dụng bán dẫn là TiO_2: nếu tác dụng $h\nu$ lên vật liệu thì có hiện tượng:



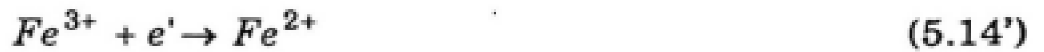
$$TiO_2 \xrightarrow{h\nu} h^o + e' \quad (5.13)$$

e' ở miền dẫn, $h^\bullet$ ở miền hóa trị.

Khi dung dịch tiếp xúc với vật liệu thì có các phản ứng:



Ví dụ: $$Fe^{2+} + h^\bullet \rightarrow Fe^{3+} \quad (5.14)$$



$$Fe^{3+} + e' \rightarrow Fe^{2+} \quad (5.14')$$



hay: $$Cu^{2+} + 2e' \rightarrow Cu^o \quad (5.15)$$



$$Cu^o + 2h^\bullet \rightarrow Cu^{2+} \quad (5.15')$$

Khi sử dụng màng phân riêng hai cặp $\frac{O}{R}$ và $\frac{O'}{R'}$ thì phản ứng tổng quát có dạng:



$$R + O' \leftrightarrows R' + O \quad (5.16)$$

Phản ứng (5.16) nếu $\Delta G < 0$ nghĩa là phản ứng tự xảy ra theo chiều thuận.

Lắp ráp thiết bị và điện cực để nhận năng lượng của phản ứng hóa học này dưới dạng năng lượng điện, người ta gọi là pin. Nếu tác dụng của ánh sáng mặt trời thì phản ứng sẽ theo chiều ngược lại. Như vậy sẽ có hiện tượng phóng điện khi tối và nộp điện khi sáng, Theo nguyên tắc này người ta chế tạo pin AgBr. Một màng bán dẫn có thể hấp thụ ánh sáng gắn vào một lớp Ag mỏng, tiếp xúc với carbon có hấp phụ AgBr.

Khi chiếu ánh sáng vào vật liệu bán dẫn thì có hiện tượng:



Bán dẫn $$\xrightarrow{h\nu} h^\bullet + e' \quad (5.17)$$



$$Ag^+ + e \rightarrow Ag$$

Ag bám vào lớp bạc mỏng



$$Br^- + h^\bullet \rightarrow \frac{1}{2} Br_2 \quad (5.18)$$

Br hấp phụ vào carbon.

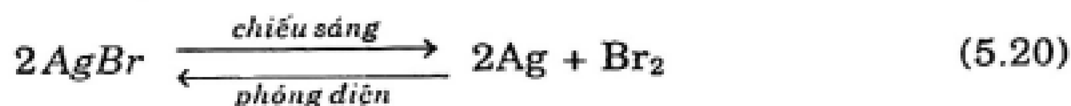
Ta biết rằng phản ứng tự xảy ra theo chiều thuận:



$$Ag + Br_2 \rightarrow 2AgBr \quad (5.19)$$

sẽ cho năng lượng điện.

Như vậy ánh sáng đóng vai trò là nguồn điện để nạp điện cho pin này. Phản ứng tổng quát có dạng:

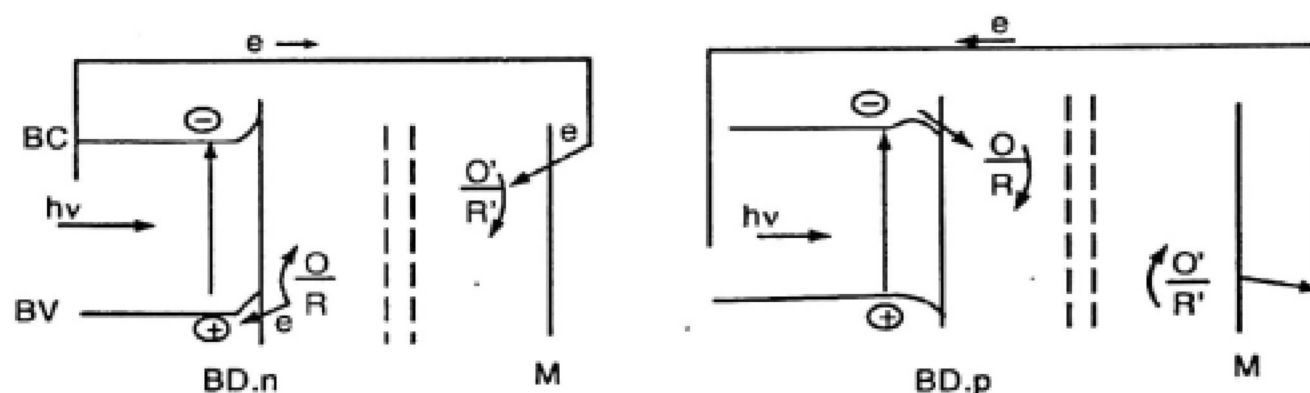


$$2AgBr \underset{\text{phóng điện}}{\overset{\text{chiếu sáng}}{\rightleftarrows}} 2Ag + Br_2 \qquad (5.20)$$

Nguồn này có sức điện động 1,02V, mật độ dòng phóng 10mA/cm^2.

b- Tổng hợp điện hóa:

Phản ứng (5.16) khi $\Delta G > 0$, nghĩa là phản ứng không tự xảy ra theo chiều thuận. Muốn thực hiện phản ứng theo chiều thuận thì $E_{photo} > E_{ph}$ (E_{photo}: điện thế của ánh sáng, E_{ph}: điện thế phân hủy của chất). Quá trình có thể minh họa theo sơ đồ hình 5.13.



***Hình 5.13** Sơ đồ sử dụng ánh sáng cho phản ứng tổng hợp*

Ví dụ: Phản ứng phân hủy nước:



$$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2$$

$\Delta G > 0$

Điện cực bán dẫn kiểu p InP

Dung dịch HCl

Điện cực kim loại Pt

Chiếu ánh sáng lên điện cực bán dẫn ta có:



$$InP \rightarrow h^{\bullet} + e'$$



$$Cl^- + h^{\bullet} = \frac{1}{2}Cl_2 \qquad (5.21)$$



$$H^+ + e = \frac{1}{2}H_2 \qquad (5.22)$$

Trong hệ thống $WO_3 | Pt.TiO_2 | Ni$

Sử dụng dung dịch HCOOH, KNO_3 Na_2CO_3...



Phản ứng: $WO_3 \xrightarrow{h\nu} h^{\bullet} + e'$ (5.23)

WO_3 là bán dẫn có $E_g = 2,7\,eV$

Khi kích thích loại ánh sáng để có năng lượng $h\nu > E_g$ thì $h^{\bullet}$ nằm trong miền hóa trị còn e' ở miền dẫn thực hiện các phản ứng:

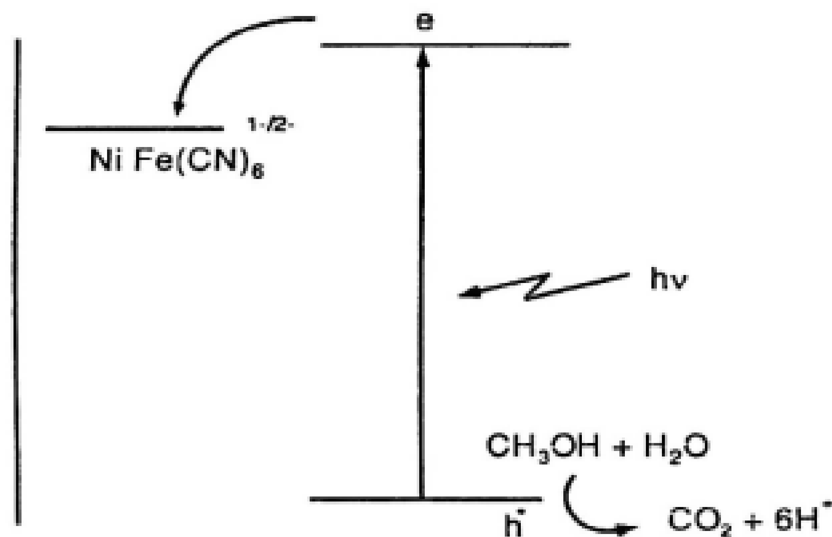


$$HCOOH + h^{\bullet} = 2H^{+} + CO_2 \quad (5.24)$$



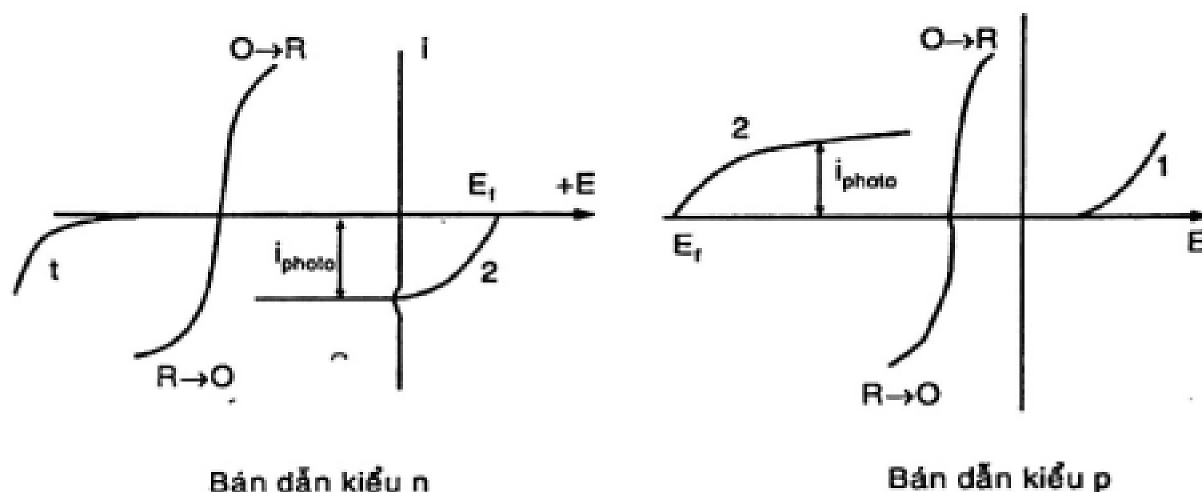
$$xe' + xH^{+} = H_xWO_3 \quad (5.25)$$

Khi sử dụng $TiO_2 | Ni$. TiO_2 là điện cực kích thích. $NiFe(CN)_6^{1-/2-}$ là trung tâm khử. Từ hình 5.14 ta thấy rằng khi kích thích với bước sóng thích hợp thì điện tử lên miền dẫn và chuyển đến trung tâm khử.



Hình 5.14 *Cơ chế phản ứng phân hủy CH_3OH*

Khi kích thích $h\nu$ xuất hiện dòng điện I_{photo} và điện thế V. Quan hệ E–I cho bán dẫn kiểu n và kiểu p có thể biểu diễn trên hình 5.15.



Hình 5.15 *Quan hệ E–I trên điện cực bán dẫn và điện cực kim loại*
1: đường cong phân cực khi tối; 2: đường cong phân cực khi sáng

Ngày nay, vấn đề nghiên cứu vật liệu để sử dụng năng lượng mặt trời là vấn đề quan trọng, đã có nhiều nhà khoa học quan tâm nghiên cứu trên những lĩnh vực sau:

- Hiệu suất sử dụng năng lượng cao.
- Vật liệu bền, dễ chế tạo

BÀI TẬP: TÍNH CHẤT TỪ CỦA VẬT LIỆU

Công thức tính toán:

- Độ thẩm từ μ:

$$\mu = \frac{B}{H} = \frac{\textit{Mật độ từ trường}}{\textit{Gradien từ trường}} = \frac{\frac{V.S}{m^2}}{\frac{A}{m}} \qquad (5.26)$$

Đơn vị của μ là:

$$\mu = \frac{W_b}{A.m} \text{ hay } \frac{H}{m}\left(\frac{Henry}{m}\right)$$

$(Wb = Weber)$

Đơn vị của B là:

$$B = \frac{V.S}{m^2} = 1\,tesla = \frac{W_b}{m^2}$$

Trong chân không:

$$B_o = \mu_o.H \quad (5.27)$$

μ_o là độ thẩm từ trong chân không.

Giá trị của μ_o là:

$$\mu_o = 4\pi.10^{-7} = 1{,}257.10^{-6}\,\frac{H}{m}$$

$$B = \mu_o.H + \mu_o.M \quad (5.28)$$

M gọi là từ hóa của chất rắn.

Độ thẩm từ tương đối μ_r:

$$\mu_r = \frac{M}{\mu_o}$$ là độ thẩm từ tương đối

Nguồn gốc của moment từ:

Do điện tử không ghép đôi quay quanh hạt nhân sinh ra từ nhưng rất nhỏ khi điện tử quay quanh nó sinh ra moment từ spin, tên gọi là Manheton Bohr, ký hiệu: μ_B

$$\mu_B = 9{,}27.10^{-24}\ A.m^2$$

Các lớp điện tử của kim loại

Ti: $-3d^2\ 4s^2$ V: $-3d^3\ 4s^2$ Cr: $-3d^5\ 4s^1$

Mn: $-3d^5\ 4s^2$ Fe: $-3d^6\ 4s^2$ Co: $-3d^2\ 4s^2$

Ni: $-3d^8\ 4s^2$ Cu: $-3d^{10}\ 4s^1$ Zn: $-3d^{10}\ 4s^2$

Số điện tử không ghép đôi

Nguyên tử hay ion	Ti	Ti^{2+}	V	V^{4+}	V^{3+}	V^{2+}	Cr	Cr^{3+}	Cr^{2+}	Mn	Mn^{3+}	Mn^{2+}
Số điện tử không ghép đôi	2	2	3	1	2	3	5	3	4	5	4	5

Nguyên tử hay ion	Fe	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Co	Co^{3+}	Co^{2+}	Ni	Ni^{2+}	Cu	Cu^{2+}	Zn	Zn^{2+}
Số điện tử không ghép đôi	4	5	4	3	4	3	2	2	0	1	0	0

BÀI TẬP ÁP DỤNG

5.1 Xác định mật độ bão hòa từ B_s cho Fe, biết khối lượng riêng $d_{Fe} = 7,87\ g/cm^3$, khối lượng nguyên tử $Fe = 55,85$.

Giải: Áp dụng (5.18):

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M$$

Trong trường hợp:

$$\mu_0 H << \mu_0 M$$

Nên $B = B_s = \mu_0 M$

$$\frac{Momen\ từ}{nguyên\ tử} = \frac{4\mu_o}{NT}.9,27.10^{-24}\frac{A.m^2}{\mu_B}$$

$$\frac{Số\ NTFe}{m^3} = \frac{7,87.10^6\dfrac{g}{m^3}.6,02.10^{23}}{55,85\dfrac{g}{NT}} = 8,5.10^{28}\frac{NT}{m^3}$$

$$M = \frac{4\mu_B}{NT} = 9,27.10^{-24}\frac{A.m^2}{\mu_B}.8,5.10^{28}\frac{NT}{m^3} = 3,15.10^6\frac{A}{m}$$

$$B_s = 1,257.10^{-6}\frac{V.S}{A.m}.3,15.10^6\frac{A}{m} = 3,96\frac{V.S}{m^2} = 3,96\,tesla$$

5.2 Manhetic có công thức: $[Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4]_8$. Cấu trúc của manhetic là lập phương có $a = 0,837nm$.

Xác định độ từ hóa của sắt khi bão hòa (M_S).

Giải: Trong cấu trúc của manhetic:

Vị trí xen kẽ	Chiều của spin	Số ion Fe^{2+} trong ô	Số ion Fe^{3+} trong ô	Số điện tử độc thân	Manhetic
6_f(octa)	↑	8		4	$4\times 8\mu_B$
6_f(octa)	↑		8	5	$5\times 8\mu_B$
4_f(tetra)	↓		8	5	$-5\times 8\mu_B$
					$\Sigma\ 32\mu_B$

$$M_s = \Sigma\frac{M}{V} = \frac{32.9,27.10^{-24}}{(0,837.10^{-9}.m)^3} = 0,5.10^6\,\frac{A}{M}$$

5.3 Tính mật độ bão hòa từ của: $[NiFe_2O_4]_8$, hằng số mạng: $a = 8,34\,\mathring{A}$.

Trong ô cơ bản có 8 Ni^{2+} (xem bài 5.2). Ni^{2+} nằm ở vị trí Fe^{2+}.

Giải: 16Fe^{3+} nằm ở vị trí có spin ngược chiều nên moment từ bằng không. μ_B của Ni^{2+} là $2\mu_B$

$$M_s = \frac{8.2.9,27.10^{-24}.A.m^2}{(8,34.10^{-10})^3.m^3} = 2,56.10^5\,\frac{A}{m}$$

Tính độ bão hòa từ

$$R_s = \mu_o.M_s = 4\pi.10^{-7}.\frac{V.S}{A.m}.2,56.10^5.\frac{A}{m} = 0,32\frac{V.S}{m^2} = 0,32\,Tesla$$

5.4 Tính độ bão hòa từ M_s và mật độ từ bão hòa của Ni. Cho biết $d_{Ni} = 8,9\,g/cm^3$ và số moment từ cho một nguyên tử là 1,72 (nghĩa là trong một nguyên tử Ni chỉ có 1,72 điện tử không ghép đôi) và moment từ thực tế cho một nguyên tử chỉ có 0,6 M_B (nghĩa là chỉ có 0,6 điện tử không ghép đôi).

Giải: Nếu theo lý thuyết thì một nguyên tử cho hai điện tử không ghép đôi nghĩa là $2\mu_B$. Nhưng theo đầu bài thì chỉ có 1,72 điện tử không ghép đôi, nghĩa là 1,72 μ_B. Nhưng thực tế ở đây chỉ có $0,6\mu_B$.

$$M_s = 0,60\mu_o N$$

n - số nguyên tử cho một m^3

$$N = \frac{d.Avo}{A_{Ni}} = \frac{8,40.10^6\,\frac{g}{m^3}.6,02.10^{23}\,\frac{NT}{mole}}{58,71\,\frac{g}{mole}} = 9,13.10^{28}\,\frac{NT}{m^3}$$

$$M_s = \frac{0,6\mu_B}{NT}.9,27.10^{-24}\,\frac{A.m^2}{\mu_B}.9,13.10^{28}\,\frac{NT}{m^3} = 5,1.10^5\,\frac{A}{m}$$

$$B_s = \mu_o.M_s = 4\pi.10^{-7}\,\frac{Henry}{m}.5,1.10^5\,\frac{A}{m} = 0,64\,Tesla$$

5.5 Xác định độ từ hóa cho $\left|Mn^{2+}Fe_2O_4\right|_8$ như bài (5.3). Mn^{2+} ở vị trí Ni^{2+}. Hằng số mạng $a = 0{,}85nm$.

Đáp số: $6.10^5\,\dfrac{A}{m}$

5.6 Độ từ hóa của sắt nguyên chất là $1{,}7.10^6\,\dfrac{A}{m}$. Xác định moment từ cho một nguyên tử. Cho biết $d = 7{,}87\ g/cm^3$, $A_{Fe} = 55{,}85$.

Đáp số: $2{,}2\dfrac{\mu_B}{1NT}$

5.7 Độ từ hóa bão hòa của Ni là $0{,}48.10^6\dfrac{A}{m^2}$ có bao nhiêu Manhetơn Bohr cho một nguyên tử? Cho $d_{Ni} = 8{,}90$; $A_{Ni} = 58{,}71$.

5.8 Như bài (5.2) nếu công thức $[Fe(Fe,Al)_2O_4]_8$, nếu $\dfrac{1}{2}$ ion sắt được thay thế bằng nhôm ở vị trí 6*f*.

Xác định độ từ hóa.

Đáp số: $0{,}2.10^6\dfrac{A}{m}$

5.9 Như bài (5.2).

a) Nếu một điện tử nhảy từ Fe^{2+} ở vị trí 6*f* lên Fe^{3+} ở vị trí 4*f*.

b) Nếu một điện tử nhảy từ Fe^{2+} ở vị trí 6*f*.

Xác định độ từ hóa M_s cho Manhetic cho hai trường hợp trên.

Giải: Xem bài (5.2)

a) Fe^{2+} ở vị trí 6*f* có một điện tử nhảy lên Fe^{3+} ở vị trí 4*f*:


Vị trí 6*f*: $8Fe^{2+} - e \rightarrow 7Fe^{2+}\uparrow + 1\ Fe^{3+}\uparrow$


Vị trí 4*f*: $8Fe^{3+} + e \rightarrow 7Fe^{3+}\downarrow + 1\ Fe^{2+}\downarrow$


Vị trí 6*f*: $8Fe^{3+} \rightarrow 8Fe^{3+}\uparrow$

6*f*: $4.7\mu_B + 5.1\mu_B + 5.8\mu_B = 73\mu_B$

4*f*: $5.7\mu_B + 4.1\mu_B = -39\mu_B$

$\Sigma = 34\mu_B$

$$M_s = \frac{34.9,27.10^{-24}\,A.m^2}{(0,837.10^{-9})^3 m^3} = 0,503.10^6\,\frac{A}{m}$$

5.10 Độ từ hóa của Ni, Co kim loại là $1,43.10^6\frac{A.m^2}{m^3}$. Tính moment từ cho một nguyên tử theo $A.m^2$ và Manheton Bohr:

Đáp số: $1,57.10^{-23}\frac{A.m^2}{NT}$, $1,7\mu_B$.

5.11 Manhetic có công thức: $[Fe^{2+}Fe^{3+}O_4]_8$. Khi phụ gia Li^+ để tạo hợp chất $[Li^+_{0.5}Fe^{3+}_{0.5}Fe^{3+}_2O_4]_8$ hay $[Li_{0.5}.Fe_{2.5}.O_4]_8$. (4 ion Li^+ và $4Fe^{3+}$ thay cho $8Fe^{2+}$ trong một ô cơ bản). Xác định độ từ hóa của hợp chất này.

Đáp số: $M_s = 2.10^{-22}\,\frac{A}{m}$.

5.12 Dung dịch rắn kẽm–ferrite và niken–ferrite có công thức $(Zn_3Fe_5)Fe_{16}O_{32}$ và $[Ni_{0.5}Fe_{0.5}Fe_2O_4]_8$. Biết rằng:

a) Vị trí của Fe^{2+} được thay bằng $3Zn^{2+}$ còn lại $5Fe^{2+}$ (trong một ô cơ bản).

b) 8 vị trí của Fe^{2+} được thay bằng $4Ni^{2+}$ còn lại 4 Fe^{2+} (trong một ô cơ bản).

Xác định moment từ cho một ô.

TÍNH CHẤT QUANG CỦA VẬT LIỆU

Tóm tắt nội dung:

* Hai tính chất của ánh sáng:

- Tính chất sóng:

Công thức tính:

$$\nu = \frac{C}{\lambda} \quad (5.29)$$

ν - tần số ánh sáng $[s^{-1}]$

c - tốc độ ánh sáng $c = 3.10^{10} cm.s^{-1}$

λ - bước sóng ánh sáng [cm]

+ Hồng ngoại: $\lambda = 10^{-2} - 10^{-4}$

+ Nhìn thấy: $\lambda = 7.10^{-5} - 4.10^{-5}$cm (đỏ → tím)

+ Cực tím: $\lambda = 10^{-5} - 10^{-8}$

+ Tia X: $\lambda = 10^{-8} - 10^{-10}$

+ Tia γ: $\lambda = 10^{-10} - 10^{-12}$

- Ánh sáng là lượng tử thường gọi là photons. Năng lượng photons là hàm số của ν.

$$E = h\nu \qquad (5.30)$$

h - hằng số Plank; $h = 6{,}626.10^{-34}\ J.s$

$$1J = 6{,}24.10^{-18} eV$$

Kết hợp (5.29) và (5.30)

$$E = \frac{h.c}{\lambda} \qquad (5.31)$$

Áp dụng:

Khi kích thích với năng lượng ngoài, có thể ở dạng nhiệt hay ánh sáng. Nếu vật liệu là bán dẫn (xem chương 4) thì khi kích bởi ánh sáng có năng lượng $E = h\nu > E_g$, điện tử nhảy lên miền dẫn có thể có các trường hợp xảy ra:

+ Điện tử từ miền dẫn chuyển ra mạch ngoài qua hệ thống điện hóa thu hồi năng lượng trở về lại miền hóa trị. Dạng năng lượng này là năng lượng điện. Hiện tượng này là quang – điện hóa.

+ Nếu điện tử không chuyển ra mạch ngoài mà từ từ nhảy xuống miền hóa trị thì năng lượng thoát ra ở dạng nhiệt hay quang.

Nếu vật liệu là chất phát quang: Khi kích thích bởi ánh sáng điện tử nhảy lên mức năng lượng cao và lập tức nhảy về mức cơ bản sẽ thoát ra ánh sáng có bước sóng khác nhau. Có hai trường hợp:

- *Flurescence:* thời gian kích thích ngắn $\le 10^{-8}$s: vật liệu phát sáng ngay lập tức (ánh sáng nhận được có các bước sóng khác nhau). Nếu ngưng nguồn kích thích thì hiện tượng phát sáng sẽ ngưng ngay lập tức.

- *Phosphorescence:* Nếu kích thích của nguồn ngoài hơn 10^{-8}s, sau khi cắt nguồn ngoài thì sự phát sáng sau đó có thể là: [giây, phút, giờ...].

5.13 Bước sóng ngắn nhất của ánh sáng nhìn thấy được $\lambda_{min} = 0,4\mu m$. Xác định $E_g$max và bước sóng dài nhất nhìn thấy được $\lambda_{max} = 0,7\mu m$. Xác định $E_g$min để có thể hấp phụ được ánh sáng nhìn thấy được.

Giải: Áp dụng:

$$h\nu \geq E_g$$

$$\frac{hc}{\lambda} \geq E_g \quad h \text{ và } c \text{ là hằng số}$$

$$\frac{const}{\lambda_{min}} = E_g \max \frac{const}{\lambda_{max}} = E_g \min$$

$$E_g \max = 3,1eV; \quad E_g \min = 1,8eV$$

5.14 Xác định năng lượng photon của tia hồng ngoại, vàng, cực tím? Cho biết:

λ hồng ngoại = $11,5.10^{-5}cm$

λ vàng = $5,8.10^{-5}cm$

λ cực tím = $5,8.10^{-5}cm$

5.15 Một vật liệu có $E_g = 3,5\ eV$

a) Có thể sử dụng ánh sáng nhìn thấy được kích thích để điện tử nhảy lên vùng dẫn hay không?

b) Có khả năng sử dụng loại tia gì để kích thích cho hiệu quả?

5.16 Oxyt nhôm Al_2O_3 đơn tinh thể kết hợp với 0,05% khối lượng Cr_2O_3 để làm nguyên liệu cho ống phóng laser. Khi kích thích, các điện tử không ghép đôi ở lớp 3d của Cr^{3+} nhảy lên mức cao và trong khoảng 10^{-3} giây, tất cả điện tử đều nhảy về mức cơ bản và phát tia laser có chiều dài sóng $\lambda = 6934\ A^o$.

a) Xác định nồng độ điện tử nhảy lên miền dẫn (số điện tử/1cm^3). Cho biết khối lượng riêng của Al_2O_3 d = 2,8g/cm^3.

b) Xác định năng lượng thoát ra nếu ống laser có dung tích là 2cm^3.

Chương 6

TÍNH CHẤT NHIỆT CỦA VẬT LIỆU

6.1 KHÁI NIỆM

Khi chất rắn hấp phụ năng lượng dưới dạng nhiệt thì có thể có các hiện tượng như sau:

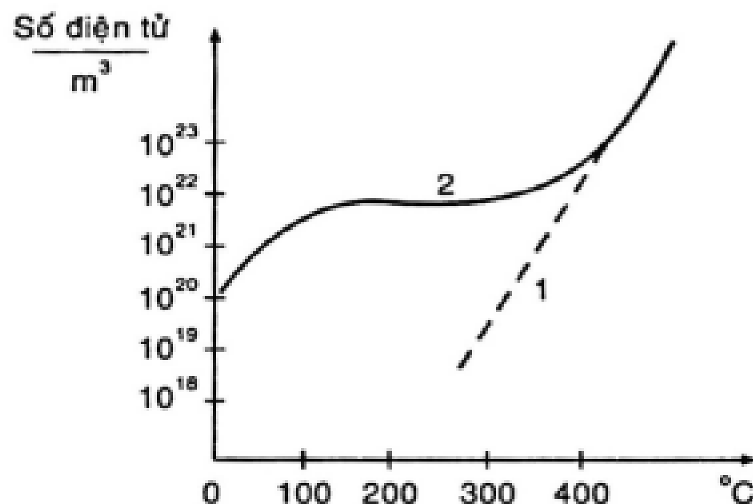
- Nhiệt độ của vùng hấp phụ tăng lên và giảm dần theo các phương đến vùng lạnh.
- Có hiện tượng giãn nở nhiệt và thay đổi tính chất của vật liệu.
- Thay đổi một số tính chất vật lý của vật liệu như: độ dẫn điện. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến các tính chất lý hóa của vật liệu là các đối tượng nghiên cứu nhằm tăng hiệu quả sử dụng vật liệu.

6.1.1 Tính chất của vật liệu khi hấp phụ nhiệt

Như phần cấu trúc đã trình bày: Các nguyên tử - ion luôn luôn dao động chung quanh vị trí cân bằng. Khi tác dụng nhiệt ở một vị trí nào đó của vật liệu thì các nguyên tử hay ion ở vị trí đó sẽ dao động mạnh hơn, gọi là tâm dao động. Năng lượng từ tâm dao động truyền ra các vùng chung quanh trong mạng lưới tinh thể của vật liệu. Nguyên tử nhận năng lượng lớn sẽ dao động và truyền dao động cho các nguyên tử chung quanh do tác dụng của sự liên kết trong mạng tinh thể. Sự dao động này tạo sóng đàn hồi hay sóng âm có bước sóng ngắn, tần số cao. Tốc độ lan truyền trong mạng tinh thể là chuỗi của sóng đàn hồi phân bố theo miền. Lượng tử của sóng gọi là phonon (tương tự lượng tử của sóng điện tử gọi là photon). Phonons chuyển động từ nhiệt độ cao đến nhiệt độ thấp (do gradient nhiệt độ). Phương truyền theo phương chuyển động của phonons. Nhưng sự dao động của các nguyên tử là sự dao động không điều hòa và tắt dần

trong mạng tinh thể do cấu trúc, do sự mất trật tự hay khuyết tật nên có sự va chạm các phonons. Điều đó dẫn đến giảm hệ số dẫn nhiệt của vật liệu.

Mặt khác, vật liệu có các điện tử tự do khi tăng nhiệt độ số điện tử có năng lượng $E > E_F$ càng lớn (xem phương trình phân bố (4.1) và hình 4.5 chương 4). Nếu bán dẫn khi tăng nhiệt độ số điện tử từ miền hóa trị lên miền dẫn càng lớn như hình 6.1.



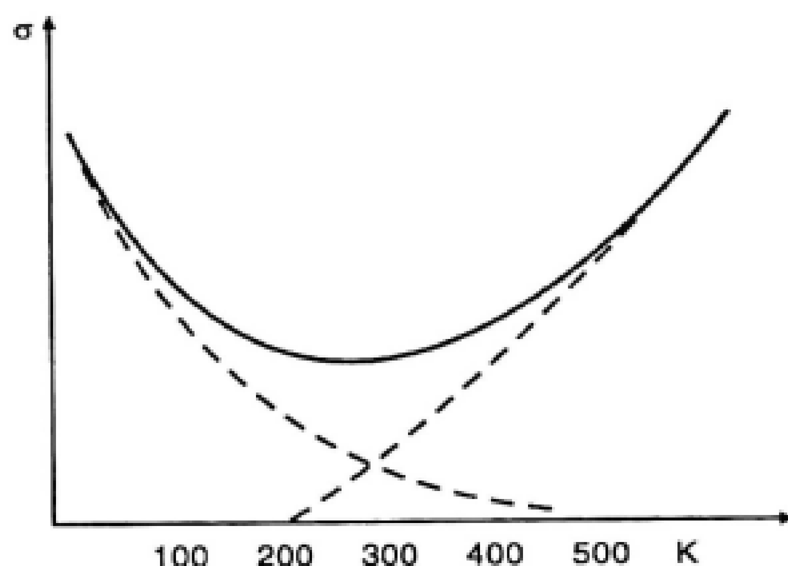
1- Nguyên chất; 2- Phụ gia

Hình 6.1 *Nồng độ điện tử của bán dẫn nguyên chất và khi có phụ gia*

Nồng độ điện tử ở miền nóng lớn hơn miền lạnh và có xu hướng điện tử từ miền nóng khuếch tán qua miền lạnh và mang theo năng lượng từ miền nóng sang miền lạnh. Từ những khái niệm trên chúng ta thấy rằng hiện tượng nhiệt của vật liệu liên quan đến dao động của các nguyên tử trong mạng tinh thể và điện tử tự do khi nâng cao nhiệt độ.

Cũng từ khái niệm trên, độ dẫn điện của vật liệu cũng liên quan đến nhiệt độ theo hai hiệu ứng khác nhau:

Khi nâng cao nhiệt độ thì dao động các nguyên tử càng mạnh và trở lực di chuyển các điện tử càng lớn. Nghĩa là điện trở càng tăng. Nhưng nâng cao nhiệt độ, nồng độ điện tử trên miền dẫn tăng (nếu là bán dẫn), tốc độ khuếch tán cũng tăng hơn nên độ dẫn điện có thể tăng theo nhiệt độ. Độ dẫn điện σ là tổng hợp của hai hiệu ứng này.



Hình 6.2 *Độ dẫn điện phụ thuộc vào nhiệt độ của bán dẫn*

6.2 ĐỘ DẪN NHIỆT

Cường độ dòng nhiệt q là nhiệt lượng chuyển đi trong đơn vị thời gian trên một đơn vị diện tích.

$$q = k.\frac{dT}{dx} \tag{6.1}$$

k là độ dẫn nhiệt $\left[\frac{Kcal}{m.h^o K}\right], \left[\frac{Wat}{m^o.K}\right]$

$\frac{dT}{dx}$ là Gradient nhiệt độ $\left[\frac{K}{m}\right]$

$$q = \frac{Kcal}{m.h^o.K}.\frac{K}{m} = \left[\frac{Kcal}{m^2.h}\right]$$

Độ dẫn nhiệt k phụ thuộc vào vật liệu; nghĩa là phụ thuộc vào cấu trúc, sự khuyết tật trong mạng tinh thể.

Sự dẫn nhiệt do phonons và năng lượng điện tử nên hệ số dẫn nhiệt k là hệ số dẫn nhiệt tổng.

$$K = k_L + k_e \tag{6.2}$$

k_L - do tăng lượng phonons (phonons di chuyển)

k_e - do năng lượng của điện tử (điện tử di chuyển)

Như vậy k phụ thuộc vào 2 dạng trên.

1- Kim loại

Kim loại nguyên chất chứa nhiều điện tử tự do nên dẫn nhiệt quyết định bởi sự di chuyển các điện tử tự do.

Các điện tử tự do chuyển từ vùng nóng đến vùng lạnh do hiện tượng khuếch tán.

$$K = k_e \qquad (6.3)$$

Liên quan đến sự di chuyển điện tử tự do. Nghĩa là liên quan đến tính chất điện. Tính chất điện và nhiệt có liên quan nhau thể hiện định luật Wiedemann - Franz (W-F).

$$LT = \frac{k}{\sigma} = k\rho \qquad (6.4)$$

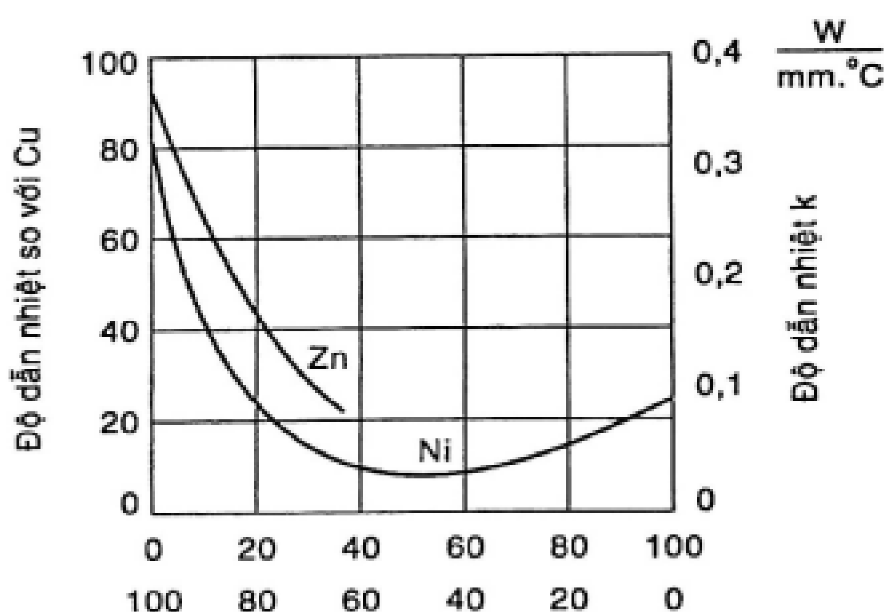
L - hằng số tỷ lệ gọi là hằng số Lorenz

σ - độ dẫn điện

k - độ dẫn nhiệt

L - hằng số ở 20°C hay 293 K, $L = 1,6 - 2,5.10^{-8}(V/K)^2$ hay $L = 2,44.10^{-8}\Omega W/k^2$.

Nếu kim loại không nguyên chất hay hợp kim thì độ dẫn nhiệt và điện đều thay đổi. Sự tạo thành hợp kim có thể là dung dịch rắn thay thế hay xen kẽ. Cấu trúc của hợp kim khác với kim loại nguyên chất và độ dẫn điện sẽ khác tùy theo thành phần hợp kim.

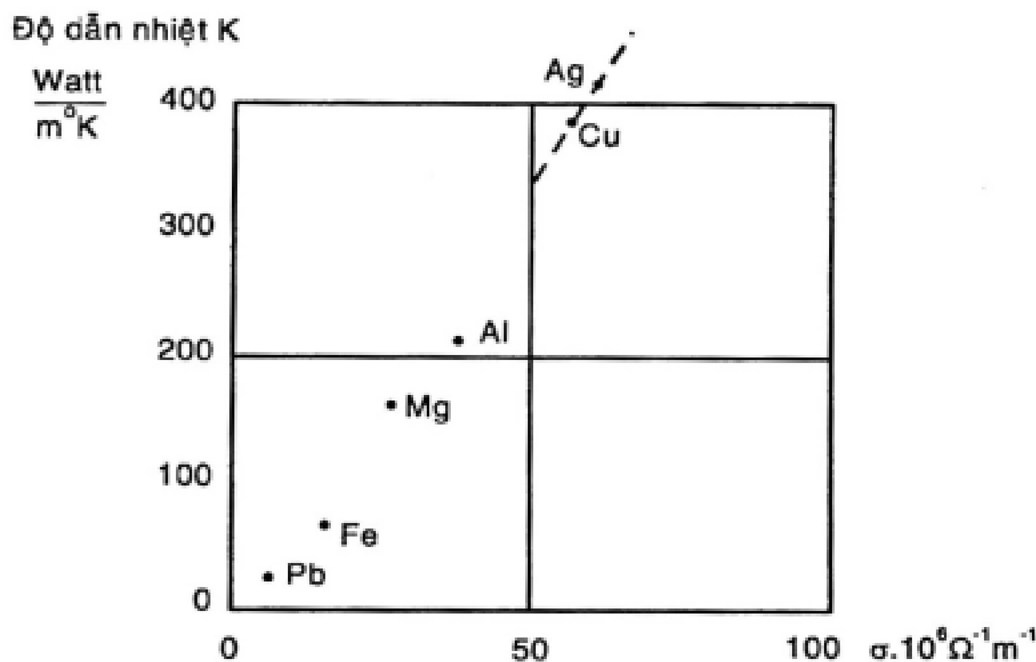


Hình 6.3 *Độ dẫn nhiệt của hợp kim Cu – Zn và Cu – Ni*

Bảng 6.1 *So sánh độ dẫn nhiệt và điện của một số kim loại ở 20°C*

Kim loại và hợp kim	Độ dẫn nhiệt cal/cm.sec.K	Hợp chất vô cơ	Độ dẫn nhiệt cal/cm.sec.K
Cu	0,94	NaCl	0,017
Ag	1	KCl	0,017
Al	0,53	AgCl	0,0026
Ge	0,14	Thủy tinh	0,0029
70%Ni+30%Cr	0,034		
70%Cu+30%Zn	0,24		
Thép	0,12		

Độ dẫn nhiệt và độ dẫn điện quan hệ với nhau theo phương trình (6.4) thể hiện trên biểu đồ hình 6.4.



Hình 6.4 *Độ dẫn nhiệt và điện của một số kim loại*

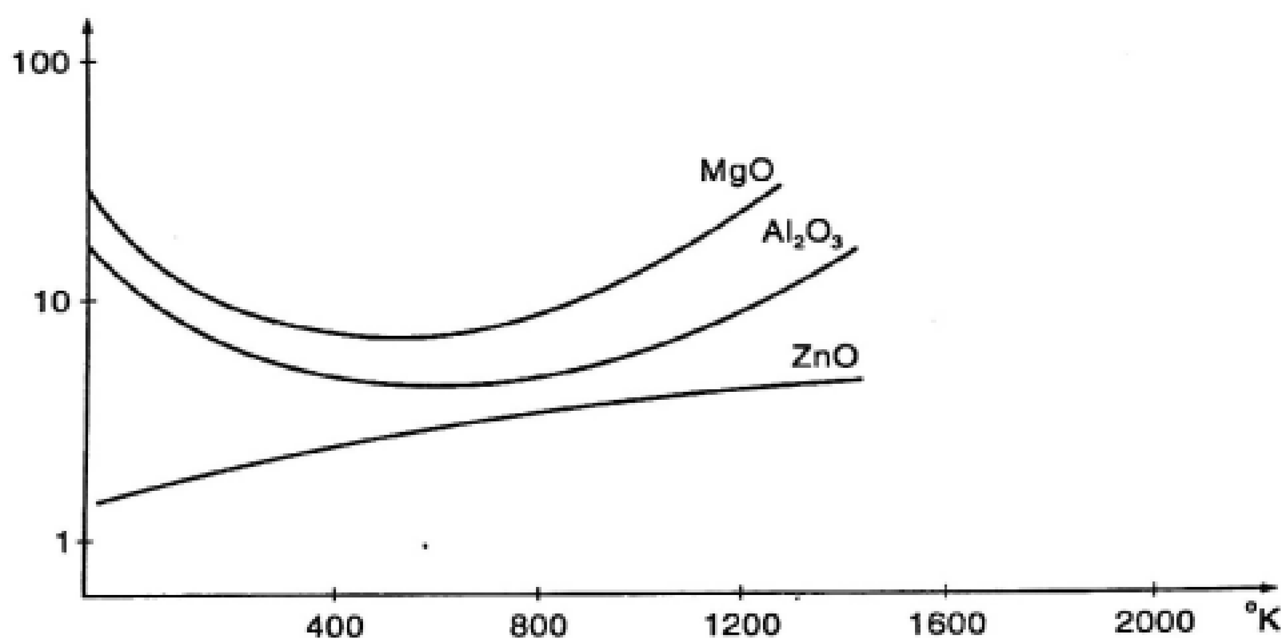
2- Gốm sứ

Gốm sứ là chất cách nhiệt vì rằng điện tử tự do rất nhỏ. Dẫn nhiệt chỉ do phonons. Nhưng năng lượng phonons trong gốm sứ rất nhỏ và dẫn nhiệt không hiệu quả bằng điện tử tự do.

$$k = k_L \tag{6.5}$$

Sự di chuyển nhiệt năng bởi sự dao động không điều hòa của mạng lưới tinh thể trong gốm sứ. Nhưng cấu tạo của gốm sứ ở dạng

thực tế luôn luôn tồn tại sự mất trật tự hay khuyết tật cho nên độ dẫn nhiệt thấp. Độ dẫn nhiệt của các dạng vô định hình tồn tại sự khuyết tật hay chứa nhiều lỗ xốp nhỏ (các loại khí phân bố trong các lỗ xốp này) do đó dẫn nhiệt còn nhỏ hơn so với dạng gốm sứ có cấu trúc tinh thể. Ở nhiệt độ thường độ dẫn nhiệt khoảng $2-50\dfrac{W}{m^o.K}$ biến đổi trong phạm vi rộng nên thuộc vào cấu trúc vật liệu. Nếu vật liệu xốp thì độ dẫn nhiệt rất thấp, chỉ có $0{,}02\dfrac{W}{m^o.K}$. Khi tăng nhiệt độ thì độ dẫn nhiệt của gốm sứ sẽ giảm nhưng đến một nhiệt độ nào đó thì độ dẫn nhiệt tăng khi tăng nhiệt độ như hình 6.5.



***Hình 6.5** Độ dẫn nhiệt của một số oxyt phụ thuộc vào nhiệt độ*

3- Polymer

Polymer là chất cách nhiệt nên độ dẫn nhiệt rất kém $k = 0{,}3W/m.K$. Do cấu trúc của polymer đã nêu rõ ở trên, phân tử polymer gấp khúc và có thể quay được. Sự dẫn nhiệt của polymer đơn thuần chỉ do sự dao động của các nhóm cơ sở và truyền dao động, theo mạch polymer. Nhưng chúng ta cũng biết rằng cấu trúc vật liệu polymer thường không phải ở dạng tinh thể. Mặt khác, vật liệu polymer thường có các chất phụ gia vô cơ hay hữu cơ. Trong mạng không gian của polymer chứa nhiều lỗ xốp rất nhỏ và có khí hòa tan, do đó, độ dẫn nhiệt rất thấp.

6.3 GIÃN NỞ NHIỆT

Khi vật liệu tiếp xúc với điều kiện nóng lạnh sẽ thay đổi kích thước hình học. Nguyên nhân của sự thay đổi này là:

Khi tăng nhiệt độ $T_1 < T_2 < T_3$ thì năng lượng dao động cũng tăng $E_1 < E_2 < E_3$ và biên độ dao động của các nguyên tử $r_1 < r_2 < r_3$. Như vậy, khi tăng nhiệt độ thì tăng khoảng cách giữa các nguyên tử. Độ nở dài có thể biểu diễn bằng công thức sau:

$$\frac{l_f - l_o}{l_o} = \alpha_i (T_f - T_o) \quad (6.6)$$

l_f - chiều dài ở nhiệt độ T_f

l_o - chiều dài ở nhiệt độ T_o

α_1 - hệ số nở dài.

Từ (6-6) → $\frac{\Delta l}{l_o} = \alpha_i (\Delta T)$ (6.7)

Nếu $\frac{\Delta V}{V_o} = \alpha_V . \Delta T$ (6.8)

ΔV - biến đổi thể tích mẫu thử khi thay đổi nhiệt độ ΔT.

α_v - hệ số giãn nở thể tích.

Tính gần đúng $\alpha_v = 3\alpha_i$ (6.9)

Kim loại có hệ số giãn nở nhiệt độ $\alpha_1 = 5.10^{-6} - 2{,}5.10^{-6} (^oC)^{-1}$. Độ giãn dài phụ thuộc vào cấu trúc kim loại. Nếu hợp kim thì độ giãn dài $\alpha_1 = 1.10^{-6} (^oC)^{-1}$.

Vật liệu gốm sứ: do cấu trúc tinh thể của nó nên sự giãn nở theo đẳng hướng. Nói chung, sự giãn nở của vật liệu gốm sứ nhỏ, nằm trong khoảng $0{,}5.10^{-6} - 15.10^{-6}$ ($^oC^{-1}$).

Nếu vật liệu có chứa SiO_2 cao thì hệ số giãn nở rất thấp, khoảng $0{,}5.10^{-6} (^oC)^{-1}$. Điều này có liên quan đến cấu trúc vật liệu. Vật liệu polymer có độ giãn nở nhiệt khá lớn. Độ giãn nở nhiệt khá lớn do cấu tạo của phân tử polymer (xem chương 3). Polymer có cấu trúc gấp khúc nên khi tác dụng nhiệt thì độ giãn dài theo mạch polymer khá lớn, khoảng $50.10^{-6} (^oC)^{-1}$. Mặt khác, polymer có liên kết ngang

nên khi tăng nhiệt độ thì độ giãn nở ngang sẽ giảm. Vật liệu hữu cơ bao gồm polymer và các chất phụ gia (vô cơ hay hữu cơ) nên thực tế độ giãn nở cũng không cao. Độ giãn nở của vật liệu composit phụ thuộc vào các vật liệu tạo thành nó. Nói chung, độ giãn nở thấp.

6.4 ỨNG SUẤT CỦA VẬT LIỆU

Ứng suất bên trong

Khi thay đổi nhiệt độ sẽ thay đổi ứng suất cơ học. Khi thay đổi nhiệt độ sẽ xuất hiện các ứng suất nội. Nếu vật liệu đồng nhất và đẳng hướng khi thay đổi nhiệt độ từ lạnh đến nóng tức từ T_o đến T_f thì ứng suất sẽ thay đổi.

$$\sigma = E.\alpha_f(T_o - T_f) = E.\alpha_f.\Delta T \qquad (6.10)$$

E - modul đàn hồi

α_f - hệ số giãn nở dài.

Nếu $T_f > T_0$ thì $\sigma < 0$. Nghĩa là khi tăng nhiệt độ cho hiệu ứng âm. Về mặt ứng suất, nếu tăng nhiệt độ so với nhiệt độ bình thường sẽ có ứng suất nén bên trong và khi $T_f < T_0$ làm lạnh thì $\sigma > 0$ cho hiệu ứng dương. Về mặt ứng suất nếu giảm nhiệt độ thì có ứng suất kéo bên trong. Nếu khi nhiệt độ trở về với nhiệt độ thường thì ứng suất $\sigma = 0$: không xuất hiện ứng suất nội. Nếu trở về nhiệt độ thường mà vẫn tồn tại ứng suất bên trong thì vật liệu làm việc không ổn định.

Một vật liệu nào đó sẽ có ứng suất nội cho phép nghĩa là vật liệu có thể làm việc ở điều kiện nóng lạnh khác nhau. Trong điều kiện cho phép của ứng suất nội thì vật liệu đó ổn định và không có sự biến dạng cục bộ.

Ví dụ: Xác định nhiệt độ cực đại T_f có thể để vật liệu không biến dạng khi nhiệt độ ban đầu là 20°C. Ứng suất nội cho phép: $[\sigma] = 25.000 PSi$, modul đàn hồi $E = 14,6.10^6\ PSi$ và $\alpha_f = 20.10^{-6}(°C)^{-1}$.

Giải:

Sử dụng công thức (6.10):

$$\sigma = E.\alpha_f(T_o - T_f)$$

$$\rightarrow \quad T_f = T_o - \left\{\frac{[\sigma]}{E.\alpha}\right\} \text{ thay số vào ta có:}$$

$$T_f = 20^oC - \frac{25.00PSi}{14{,}6.10^6 PSi.20.10^{-6}.^oC} = 20 + 86 = 106^oC$$

Từ ví dụ trên ta thấy rằng vật liệu làm việc từ 20°C → 106°C có thể làm việc lâu dài, ổn định.

Ứng suất bề mặt:

Khi vật liệu rắn tiếp xúc với môi trường nóng lạnh khác nhau, vật liệu dẫn nhiệt kém sẽ có sự phân bố không đều giữa lớp bên trong. Nếu nóng lạnh đột ngột lớp bên ngoài sẽ giãn nở nhanh xuất hiện ứng suất nội nhưng lớp bên trong hầu như không thay đổi. Do đó, ứng suất ngoài và trong khác nhau khi thay đổi nhanh nhiệt độ.

Điều đó sẽ gây sự nứt nẻ bề mặt.

Hiện tượng Shock nhiệt

Khi thay đổi nhiệt độ đột ngột, nghĩa là nóng lạnh rất nhanh, thì vật liệu có hiện tượng nứt nẻ hay vỡ vụn.

Các vật liệu dẻo, biến dạng dẻo khi thay đổi nhiệt độ đột ngột ít xảy ra hiện tượng nứt nẻ do các nguyên nhân:

- Sự dẫn nhiệt nhanh chóng nghĩa là không sinh ra các miền ứng suất khác nhau. Sự biến đổi cấu trúc theo nhiệt độ cũng xảy ra nhanh chóng, tản nhiệt cũng rất nhanh chóng.
- Các vật liệu biến đổi trạng thái thuận nghịch xảy ra nhanh chóng khi thay đổi nhiệt độ: rắn ⇔ hóa mềm ⇔ mềm ⇔ chảy lỏng.

Đối với các vật liệu không dẻo có thể bị nứt vỡ do các hiện tượng trên như gốm sứ, thủy tinh. Khi đốt nóng ở nhiệt độ cao rồi làm lạnh đột ngột sẽ xuất hiện ứng suất kéo bề mặt làm bề mặt biến dạng. Hiện tượng nứt nẻ phân bố trên toàn bề mặt vật liệu. Khả năng vật liệu chịu được sự nứt nẻ hay vỡ vụn khi thay đổi nhiệt độ đột ngột người ta gọi là độ bền Shock nhiệt TSR (*Thermal Shock resistance*).

$$TSR = \frac{\sigma_f . k}{E . \alpha_i} \qquad (6.11)$$

σ_f - ứng suất chống nứt

E - modul đàn hồi

k - hệ số giãn nhiệt

α_i - hệ số nở dài

Khi cùng một kim loại như nhau: một đầu tiếp xúc với nóng và một đầu tiếp xúc với lạnh thì các điện tử sẽ chuyển từ đầu nóng sang đầu lạnh (hiện tượng dẫn nhiệt). Nhưng do nồng độ điện tử đầu nóng và lạnh khác nhau nên cũng xuất hiện hiệu điện thế giữa hai đầu. Nghiên cứu về lý thuyết và ứng dụng, người ta đưa ra các hiệu ứng khác nhau. TSR càng cao khi $\sigma_f k$ càng cao. E và α_i càng thấp. Để tăng độ biên Shock nhiệt, người ta phải cải tiến vật liệu bằng cách tăng k, đặc biệt phải giảm α_i.

Để chế tạo thủy tinh làm việc được trong môi trường nóng lạnh đột ngột, người ta chế tạo loại thủy tinh pyrex khi có phụ gia B_2O_3 thì hệ số giãn nở α_l rất thấp.

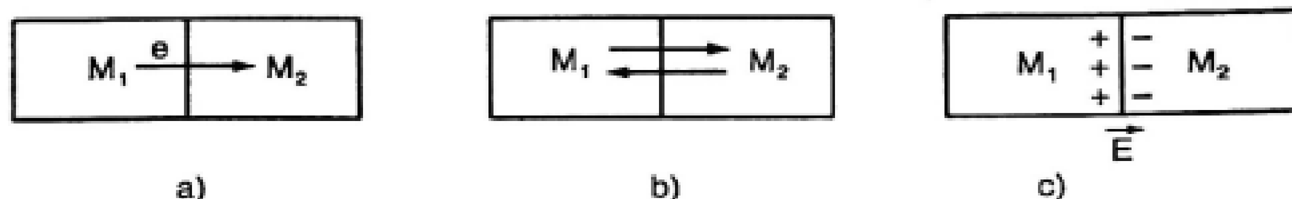
Thủy tinh thường: $9.10^{-6}(^{\circ}C)^{-1}$

Thủy tinh pyrex: $3.10^{-6}(^{\circ}C)^{-1}$

6.5 TÍNH CHẤT NHIỆT ĐIỆN CỦA VẬT LIỆU

Khái niệm chung

Khi hai kim loại khác nhau tiếp xúc với nhau, trên bề mặt phân chia sẽ có sự chuyển điện tử từ kim loại này sang kim loại khác và dẫn đến sự cân bằng. Trên bề mặt phân chia sẽ xuất hiện bước nhảy điện thế. Do kim loại khác nhau nên mức Fermi E_F sẽ khác nhau hay thế hóa học μe sẽ khác nhau. Bước nhảy thế này gọi là thế tiếp xúc.



Hình 6.6 *Sự tiếp xúc giữa hai kim loại M_1 và M_2 khác nhau*

a) Điện tử chuyển từ $M_1 \rightarrow M_2$

b) Cân bằng; c) Bước nhảy thế

Khi cùng một kim loại như nhau một đầu tiếp xúc với nóng và một đầu tiếp xúc với lạnh các điện tử sẽ chuyển từ đầu nóng sang đầu lạnh (hiện tượng dẫn nhiệt). Nhưng do điện tử đầu nóng và lạnh khác nhau nên cũng xuất hiện hiệu điện thế giữa hai đầu. Nghiên cứu về lý thuyết và ứng dụng người ta đưa ra các hiệu ứng khác nhau.

1- Hiệu ứng Pelter

Nếu hai kim loại khác nhau tiếp xúc với nhau ở một nhiệt độ nào đó thì có sự chuyển điện tử từ kim loại này sang kim loại khác và dẫn đến sự cân bằng như hình 6.6 đã chỉ rõ.

Bước nhảy điện thế này phụ thuộc vào năng lượng Fermi của từng kim loại hay phụ thuộc vào thế hóa học của kim loại. Khi cân bằng thế điện hóa sẽ bằng nhau.

Thế điện hóa cho M_1

$$\overline{\mu_{e1}} = \mu_{e_1} - F\varphi_{M_1} \quad (6.12)$$

Thế điện hóa cho M_2

$$\overline{\mu_{e2}} = \mu_{e_2} - F\varphi_{M_2} \quad (6.13)$$

$$\overline{\mu_{e1}} = \overline{\mu_{e_2}} \rightarrow \mu_{e1} - F\varphi_{M_1} = \mu_{M_2} - F\varphi_{M_2} \quad (6.14)$$

μ_{e_1}, μ_{e_2} thế hóa học của M_1 và M_2

$\varphi_{M_1}, \varphi_{M_2}$ thế Galvani của M_1 và M_2

F - số Faraday

$$F\varphi_{M_2} - F\varphi_{M_1} = \mu_{e_2} - \mu_{e_1} \quad (6.15)$$

$$\varphi_{M_2} - \varphi_{M_1} = \frac{\mu_{e_2} - \mu_{e_1}}{F} \quad (6.16)$$

$$E = \frac{\mu_{e_2} - \mu_{e_1}}{F} \quad (6.17)$$

Bước nhảy điện thế phụ thuộc vào thế hóa học của M_1 và M_2 hay phụ thuộc vào năng lượng Fermi E_F của M_1 và M_2.

2- Hiệu ứng Tomson

Theo lý thuyết về năng lượng hay lý thuyết về hàm phân bố của Fermi (4.1, chương 4) khi kim loại như nhau một đầu tiếp xúc với nóng và đầu kia tiếp xúc với lạnh thì số điện tử có năng lượng $E > E_f$ ở nhiệt độ cao nhiều hơn so với nhiệt độ thấp.

Khi nồng độ điện tử khác nhau, nghĩa là đầu lạnh điện tử ít hơn ở đầu nóng, ứng với nhiệt độ xác định của đầu nóng và đầu lạnh, điện tử sẽ di chuyển từ đầu nóng sang đầu lạnh và dẫn đến sự cân bằng động. Nghĩa là số điện tử từ vùng nóng chuyển về lạnh bằng số điện tử từ lạnh chuyển qua nóng. Khi đó ở trong vật liệu sẽ xuất hiện Gradient điện thế ΔV, đầu nóng tích điện dương và đầu lạnh tích điện âm (H.6.7).



Hình 6.7 *Sự phân bố Fermi*

Sức điện động E của mạch này phụ thuộc vào hiệu số nhiệt độ của đầu nóng và đầu lạnh:

$$E = \alpha.\Delta T \qquad (6.18)$$

α - hệ số tỷ lệ hay hệ số Tomson.

ΔT - hiệu số nhiệt độ giữa nóng và lạnh.

E - rất nhỏ khoảng vài *mV*, khó xác định với dụng cụ thông thường.

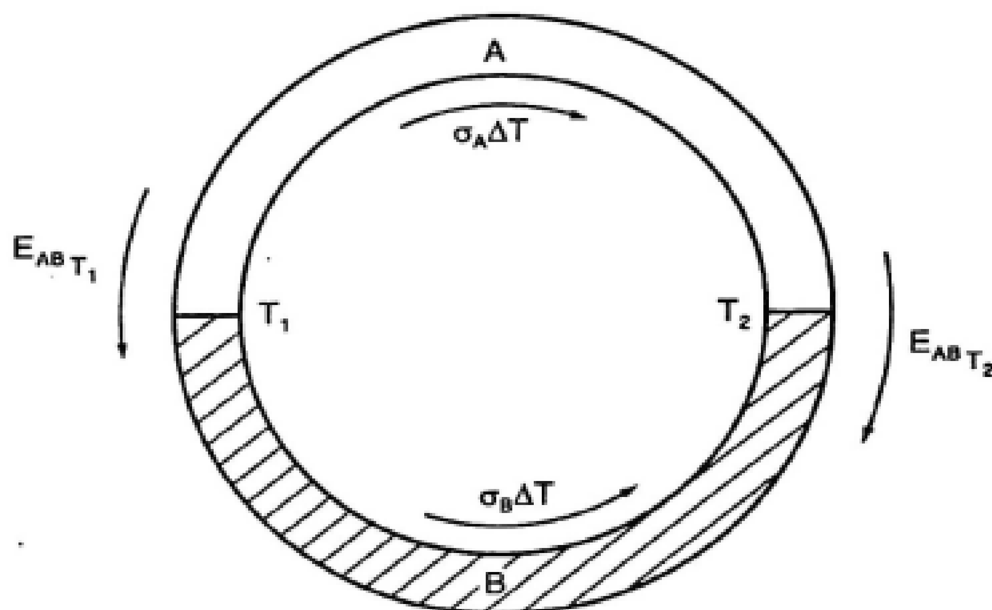
3- Áp dụng

Sử dụng hiện tượng nhiệt điện để đo nhiệt độ cao ở lò phản ứng: dùng cặp nhiệt điện.

Hai kim loại khác nhau tiếp xúc với nhau và tiếp xúc với hai nguồn nóng lạnh khác nhau: T_2 nóng và T_1 lạnh. Vận dụng hiệu ứng Tomson và Pelter cho trường hợp này ta thấy:

AB tiếp xúc nhau ở đầu nóng đo T_2, bề mặt tiếp xúc điện tử từ A chuyển sang B nhiều hơn so với B chuyển sang A. Bên A tích điện dương bên B tích điện âm. $\overrightarrow{E}$ từ A → B.

AB tiếp xúc nhau ở đầu lạnh ở nhiệt độ T_1. Ở đây cũng có hiện tượng như phía đầu nóng. Bên A tích điện dương bên B tích điện âm.



***Hình 6.8** Nguyên lý của cặp nhiệt điện*

Từ hình 6.8

Tổng sức điện động của toàn mạch:

$$E_{AB_{(T_1)}} + \sigma_B.\Delta T \quad (6.19)$$

$$E_{AB_{(T_2)}} + \sigma_A.\Delta T \quad (6.20)$$

$$E = (\sigma_A - \sigma_B)\Delta T + (E_{AB_{T_2}} - E_{AB_{T_1}}) \quad (6.21)$$

Hệ số nhiệt độ α: $\alpha = \dfrac{E}{T}$ (6.22)

$$\alpha = 10^{-6}.\frac{V}{^oC} \text{ khoảng } 1\frac{mV}{^oC}$$

Cặp nhiệt điện là Pt – 13%Rh. Cu là dây dẫn một đầu nối với Cu – Pt và một đầu nối với Cu – Pt + Rh. Sử dụng đo điện thế là potentiomet hay volmet điện tử.

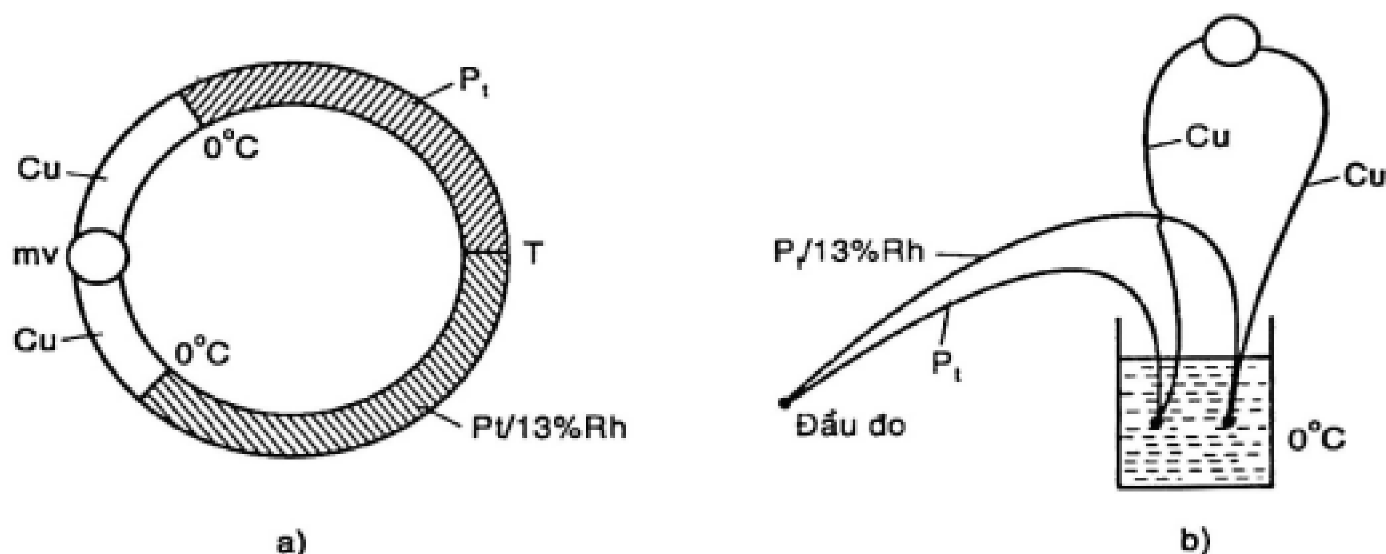
$$E = \alpha_{AB}(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} b_{AB}\left(T_2^2 - T_1^2\right) \quad (6.23)$$

a, b - hệ số nhiệt điện của kim loại A và B

T_1, T_2 - nhiệt độ K ở điểm nóng và điểm lạnh

$$a_{AB} = a_A - a_B$$

$$b_{AB} = b_A - b_B \quad (6.24)$$



Hình 6.9 *Sơ đồ của cặp nhiệt điện*

a) Nguyên lý đo; b) Cấu tạo cặp nhiệt điện

Bảng 6.1 *Giá trị của a và b*

Kim loại và hợp kim	a	b
Sb	+35,6	+0,145
Fe	+16,7	-0,0297
Cu	+2,71	-0,0079
Pt	-3,03	-3,25
Ni	-19,0	-3,02
Contântan (60%Cu+40%Ni)	-38,4	-0,0888
Bi	-74,4	+0,032

Quan hệ giữa nhiệt và điện

$$\frac{k}{\sigma} = L.T = k\rho \quad (6.25)$$

k - độ dẫn nhiệt $\left[\frac{Watt/m^2}{K/m} = \frac{W}{m^o.K}\right]$

L - hằng số tỷ lệ hay còn gọi là hệ số Lorenz có giá trị

$L = 2,3.10^{-8}\frac{W\Omega}{K^2}$, tùy vật liệu, thường biến thiên:

$1,6 - 2,5.10^{-8}(V/K)^2$

σ - độ dẫn điện; ρ- điện trở suất.

$$K = K_L + k_e$$

K_l - dao động của mạng lưới hay năng lượng phonons.

k_e- sự chuyển động của điện tử liên quan đến khuếch tán.

Nếu kim loại thì $K_L << k_e$ nên $K = k_e$

$$I_x = -D.\frac{de}{dx} \tag{6.27}$$

$$q = -k\frac{dT}{dx}; \quad \frac{W}{m^o.K}.\frac{K}{m} = \frac{W}{m^2} \tag{6.28}$$

q- nhiệt lượng đi qua trong đơn vị diện tích trong đơn vị thời gian.

K- độ dẫn nhiệt $\frac{W}{m^o.K}$

$\frac{dT}{dx}$ là gradient nhiệt độ.

Quan hệ giữa k và D: $D_T = \frac{k}{d.C_p}$ (6.29)

Đơn vị của D_T: $D_T = \frac{\frac{W}{m^o.K}}{\frac{kg}{m^3}.\frac{J}{kg^o.K}} = \frac{m^2}{S}$

Giãn nở nhiệt

$$\frac{l_f - l_o}{l} = \alpha_i(T_f - T_o) \tag{6.30}$$

L_o - chiều dài ban đầu T_o

l_f - chiều dài sau T_f

$$\frac{\Delta l}{l_o} = \alpha_i(\Delta T)$$

$$\frac{\Delta l}{l_o} = \alpha_v.\Delta T \quad (6.31)$$

α_i- hệ số giãn nở

α_v- hệ số giãn nở thể tích $\alpha_v \cong 3\alpha_i$

Ứng suất nhiệt:

$$\sigma = E.\alpha_i(T_o - T_f) = E.\Delta T \quad (6.32)$$

$\sigma > 0$: kéo; $\sigma < 0$: nén

Độ bền Shock nhiệt:

$$TSR = \frac{\sigma_f.k}{E.\alpha_i} \quad (6.33)$$

σ_f - cường độ chống nứt

k - hệ số dẫn nhiệt

E - modul đàn hồi

α_i - hệ số giãn nở.

BÀI TẬP

6.1 Xác định giá trị hằng số Lorenz L khi biết độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt.

Kim loại	Độ dẫn điện σ $\Omega^{-1}cm^{-1}$	Độ dẫn điện k cal/cm.S°.K	L
Ag	$6,3.10^7$	1,0	
Cu	$5,85.10^7$	0,94	
Al	$3,5.10^7$	0,53	
Fe	$1,05.10^7$	0,18	

6.2 a) Xác định nhiệt lượng truyền qua một tấm thép có chiều dày 10*mm*, hai phía tiếp xúc với nhiệt độ 100°C và 300°C.

b) Tổn thất nhiệt trong một giờ khi diện tích là $0,26m^2$

c) Tính tổn thất nhiệt trong một giờ khi chiều dày 20*mm*. Cho k = 51,9*W/°K*.

6.3 Một dây Al dài 10*m* làm lạnh từ 38°C đến –1°C. Hỏi chiều dài thay đổi như thế nào? Cho $\alpha_l = 23,6.10^{-6}.°C^{-1}$.

6.4 Một dây kim loại dài 0,1*m* khi đốt nóng từ 20°C đến 100°C, sợi dây dài ra 0,2*mm*. Xác định hệ số giãn dài.

6.5 Cho một hợp kim. Xác định nhiệt độ cực đại cho phép để hợp kim không biến dạng từ nhiệt độ thường (20°C) đến nhiệt độ cao. Ứng suất nén cho phép 25.000Psi (172MPa). Modul đàn hồi $E = 14,6.10^6 Psi$ ($10^5 MPa$), hệ số giãn dài $\alpha = 2.10^{-6}\,°C^{-1}$.

Chương 7

TÍNH CHẤT CƠ HỌC CỦA VẬT LIỆU

7.1 MỘT SỐ KHÁI NIỆM

1- Ứng suất

Ứng suất là lực tác dụng lên một đơn vị diện tích.

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{7.1}$$

F - lực tác dụng, đơn vị là Newton

A - diện tích

$$\sigma = \frac{Newton}{m^2} = Pascal\ \{Pa\}$$

$$F = m.a$$

m - khối lượng (kg)

a - gia tốc trọng trường $a = 9{,}81 m/s^2$

$$\sigma = \frac{m.a}{A} = \frac{kg\dfrac{m}{s^2}}{m^2} = \frac{Newton}{m^2}$$

2- Độ biến dạng

Thay đổi kích thước mẫu thử theo phương tác dụng lực.

$$e_L = \frac{l_f - l_o}{l_o} = \frac{\Delta l}{l_o} \tag{7.2}$$

l_f - chiều dài khi tác dụng lực

l_o - chiều dài ban đầu

3- Modul đàn hồi

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{7.3a}$$

ε - độ biến dạng hay $E = \dfrac{F / A}{\varepsilon}$ (7.3b)

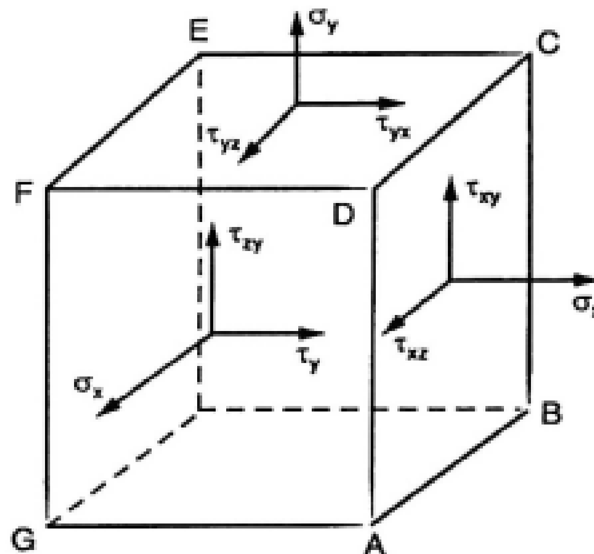
4- Phương trình Hoocke

Cho độ biến dạng trong không gian ba chiều

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}\left[\sigma_x - \mu\left(\sigma_y + \sigma_z\right)\right]$$
$$\varepsilon_y = \frac{1}{E}\left[\sigma_y - \mu\left(\sigma_x + \sigma_z\right)\right] \tag{7.4}$$
$$\varepsilon_z = \frac{1}{E}\left[\sigma_z - \mu\left(\sigma_x + \sigma_y\right)\right]$$

5- Trạng thái ứng suất

Trong một phần tư hình lập phương cấu trúc không gian ba chiều như hình 7.1:



Ký hiệu

σ_x - ứng suất pháp tuyến theo phương vuông góc với mặt ABCD. Ứng suất tiếp có hai thành phần τ_{xy} và τ_{xz}.

σ_y - ứng suất pháp tuyến theo phương vuông góc với DCEF. Ứng suất tiếp có hai thành phần: τ_{yx} và τ_{yz}.

σ_z - ứng suất pháp tuyến theo phương $\overrightarrow{OZ}$ vuông góc với GADF.

Ứng suất biên có hai thành phần σ_{zy} và σ_{zx}.

Như vậy trạng thái ứng suất tại một điểm có 9 thành phần theo ma trận:

$$\begin{matrix} \sigma_x & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_y & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_z \end{matrix} \quad (7.5)$$

Trạng thái ứng suất phẳng nghĩa là $\sigma_z = 0$, $\tau_{zx} = 0$, $\tau_{zy} = 0$

Ta có
$$\begin{matrix} \sigma_x & \tau_{xy} \\ \tau_{yx} & \sigma_y \end{matrix} \quad (7.6)$$

Như vậy, trên mặt phẳng chỉ còn độ biến dạng theo x và y

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}\left(\sigma_x - \mu\sigma_y\right)$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E}\left(\sigma_y - \mu\sigma_x\right) \quad (7.7)$$

6- *Sự biến dạng*

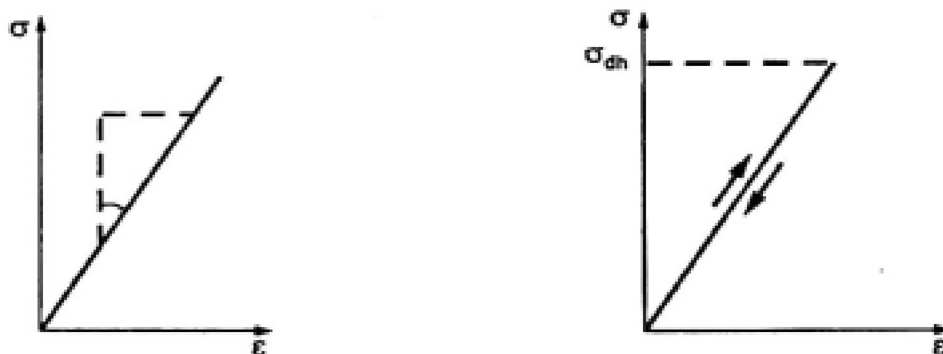
a- Biến dạng đàn hồi (Elastics deformation)

Quan hệ giữa σ và ε

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$$

E- modul đàn hồi

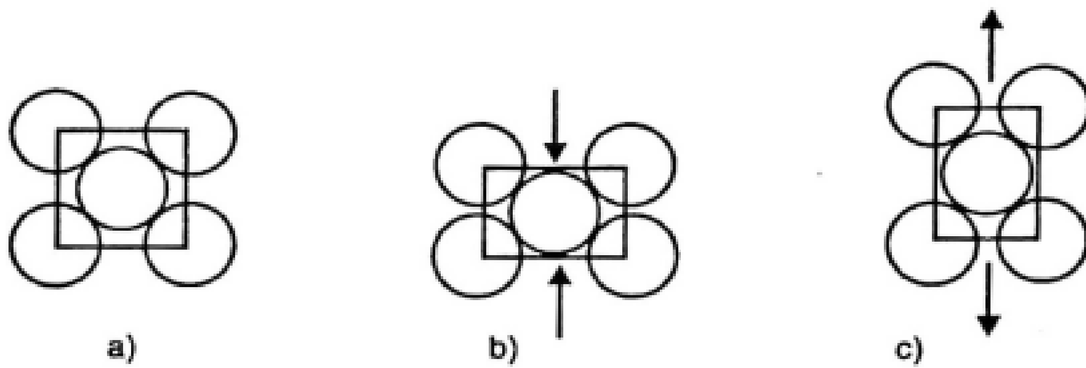
Quan hệ giữa σ và ε theo hình 7.2a,b



Hình 7.2a,b *Quan hệ giữa σ và ε*

Nếu tăng σ thì ε tăng. $\sigma = E.\varepsilon$. E là hệ số góc của đường thẳng.

Theo cấu trúc của vật liệu thì khi nén như hình 7.3



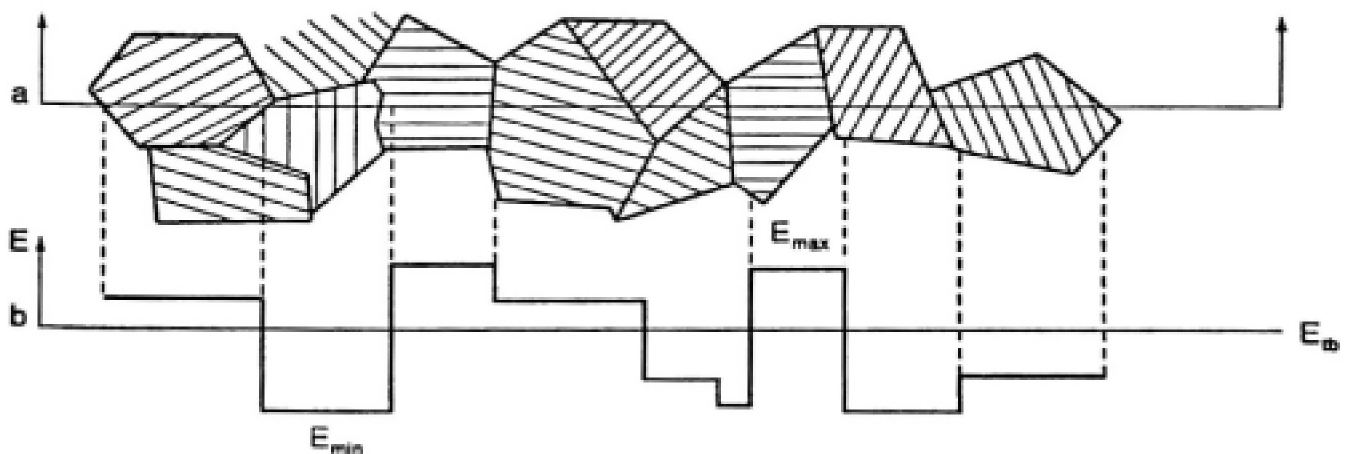
Hình 7.3 *Sự biến dạng cấu trúc khi tác dụng lực*

Các nguyên tử trong ô biến dạng theo hình 7.3. Khi nén thì nguyên tử biến dạng theo hình 7.3b; khi kéo thì nguyên tử biến dạng theo hình 7.3c và khi không tác dụng lực thì theo hình 7.3a. Sự biến dạng này gọi là sự biến dạng đàn hồi. Quan hệ giữa σ và ε được thể hiện trên hình 7.2.

Tỷ lệ giữa độ biến dạng theo phương y và phương x ta gọi là chỉ số Poisson μ.

$$\mu = \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z}, \quad 0 \le \mu \le 0{,}5 \tag{7.8}$$

b. Modul đàn hồi $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ phụ thuộc vào phương tác dụng trên mặt tinh thể hay phương tinh thể (xem chương 1). Vật liệu thực tế sử dụng là vật liệu đa tinh thể: trong vật liệu có nhiều hạt tinh thể khác nhau. Như vậy tác dụng lực lên 1 phần tử lập phương thì cũng tác dụng lực lên nhiều mặt tinh thể khác nhau theo các phương tinh thể khác nhau. Modul đàn hồi sẽ khác nhau phụ thuộc vào phương tinh thể như ở hình 7.4.



Hình 7.4 *a) Cấu trúc đa tinh thể của vật liệu*
b) Modul đàn hồi phụ thuộc vào hạt tinh thể

Bảng 7.1 *Modul đàn hồi của vài kim loại*

Kim loại	E_{max} (GPa)	E_{min} (GPa)	E_{TB} (GPa)
Al	75	60	70
Au	110	40	80
Cu	195	70	110
Fe.,	280	125	205
W	345	345	345

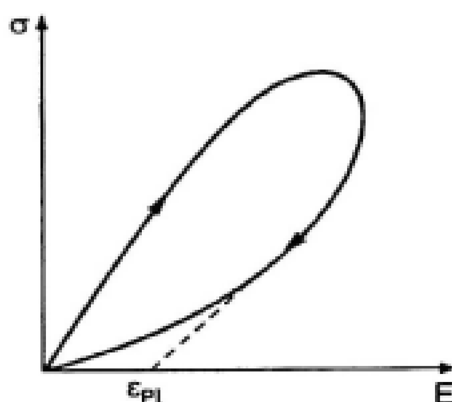
Fe_α: có cấu trúc bcc.

Nếu đặt lực theo phương [111] thì có modul đàn hồi cực đại $E_{max} = 280GPa$.

Nếu đặt lực theo phương [100] thì có modul đàn hồi cực tiểu $E_{min} = 125GPa$. Modul đàn hồi trung bình: $205GPa$.

c- Sự biến dạng dẻo (Plastics deformation)

Quan hệ giữa σ và ε không thuận nghịch: khi tăng σ thì ε tăng nhưng khi giảm σ đường về không trùng với đường đi thể hiện ở hình 7.5.



Hình 7.5 *Quan hệ σ và ε*

$$\varepsilon_{tong} = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{pl} \tag{7.9}$$

ε_{el} - độ biến dạng đàn hồi

ε_{Pl} - độ biến dạng dẻo.

d- Sự biến dạng thể tích

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{P_h}{K} \tag{7.10}$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\mu)} \tag{7.11}$$

K - modul khối

E - modul đàn hồi

Tính gần đúng

$$\frac{\Delta V}{V} = 3\left(\frac{\Delta L}{L}\right) \tag{7.12}$$

e- Modul trượt

Ứng suất trượt: $\tau = \frac{F_s}{A_s} = \frac{\text{lực trượt}}{\text{diện tích}}$

$$\text{Modul trượt: } G = \frac{\tau}{\gamma} \tag{7.13}$$

γ - hệ số biến dạng góc hay phương của góc biến dạng như hình 7.6

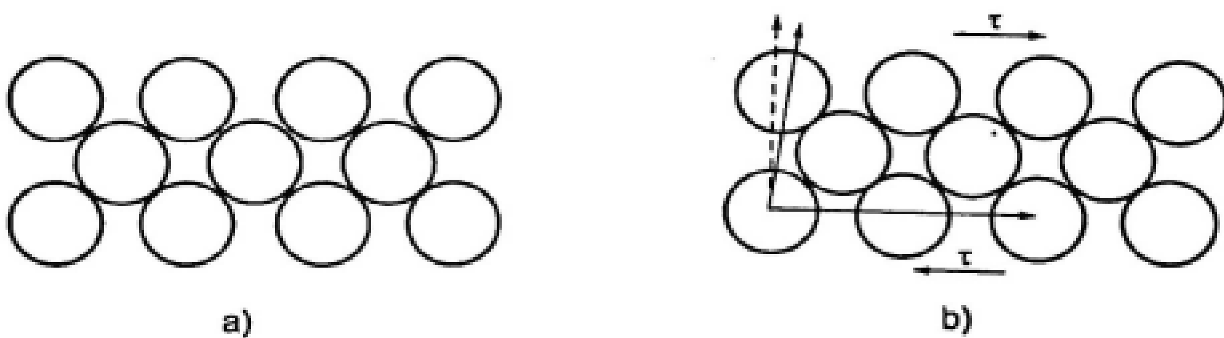
$$\gamma_{xy} = \frac{\tau_{xy}}{G} \qquad \gamma_{yx} = \frac{\tau_{yz}}{G} \qquad \gamma_{zx} = \frac{\tau_{zx}}{G} \tag{7.14}$$

Quan hệ giữa modul trượt G và modul đàn hồi:

$$G = \frac{E}{2(1+\mu)}; \quad \mu = 0{,}25 - 0{,}5 \tag{7.15}$$

$$E = 2G(1+\mu) \tag{7.16}$$

G chiếm tỷ lệ 35% E.



***Hình 7.6** Sự biến dạng trượt*

a) Ban đầu; b) Tác dụng lực

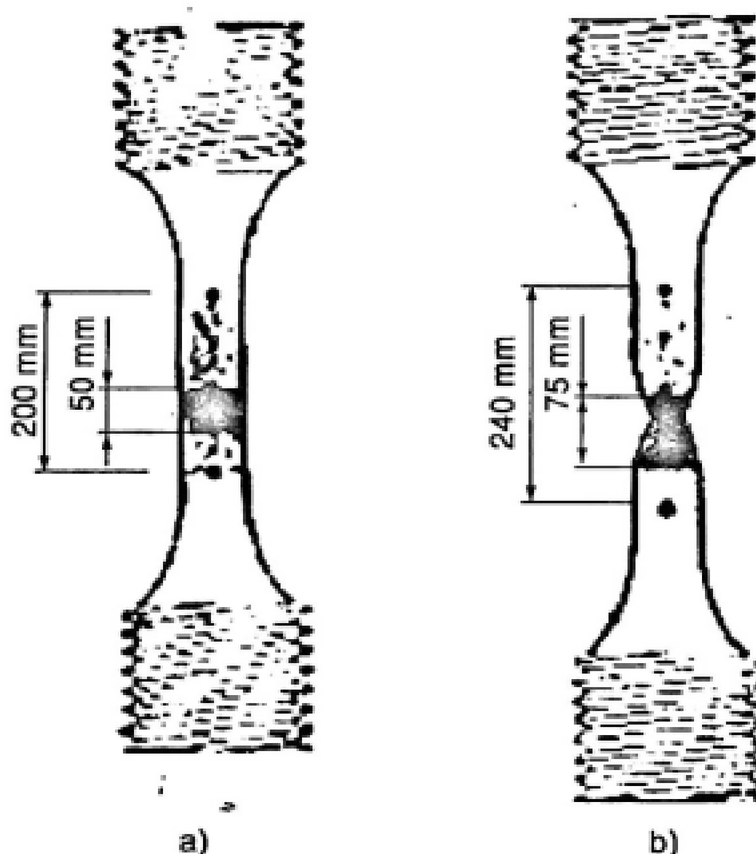
7.2 SỰ BIẾN DẠNG CƠ HỌC

1- Biến dạng dài

Mẫu thử bằng kim loại khi tác dụng lực kéo thì biến dạng hình 7.7. độ biến dạng dài E_L:

$$E_L = \frac{l_f - l_o}{l_o} \qquad (7.17)$$

Mẫu thử ban chưa tác dụng lực, miền biến dạng dài 200*mm* có bốn đoạn bằng nhau: 50.4 = 200*mm* hình 7.7a. Khi tác dụng lực kéo dài sẽ biến dạng. Tiết diện của miền biến dạng sẽ giảm dần và dẫn đến đứt mẫu (H.7.7b).



***Hình 7.7** Mẫu thử kéo*

a) Chưa tác dụng lực; b) Tác dụng lực

Sau một thời gian thử chiều dài miền biến dạng tăng từ 200÷240*mm*. Biến dạng nhiều ở giữa là 75*mm*.

Biến dạng dài:

$$E_L = \frac{240 - 200}{200}.100 = 20\%$$

Biến dạng ở vùng tập trung:

$$E_o = \frac{75-50}{50} = 50\%$$

Tiết diện của thử vùng tập trung ứng suất A. Đó là điểm đứt của mẫu thử. Sự giảm tiết diện A:

$$A = \frac{A_o - A_f}{A_o}$$

A_f - tiết diện cuối.

Độ biến dạng ε, ε_o có thể tính từ công thức:

$$\varepsilon = \int_{l_o}^{l} \frac{dl}{l} = \ln\frac{l}{l_o} \quad (7.18)$$

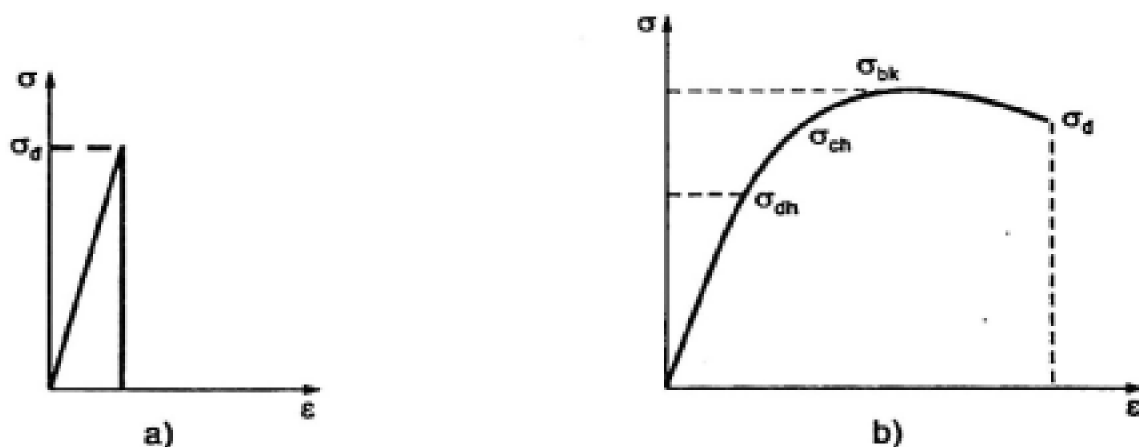
l_o - chiều dài miền biến dạng ban đầu

l - chiều dài miền biến dạng sau khi thử.

Nếu $A_f l = A_o l_o$ thì

$$\varepsilon = \ln\frac{l}{l_o} = \ln\frac{A_o}{A_f} \quad (7.19)$$

Khi thực hiện thử độ bền kéo của vật liệu, nếu vật liệu không dẻo, quan hệ σ-ε được biểu diễn ở hình 7.8a.



***Hình 7.8** Quan hệ σ-ε*

a) Vật liệu không dẻo; b) Vật liệu dẻo

Khi kéo đến một giới hạn nào đó mẫu đứt mà không biến dạng dẻo.

Nếu vật liệu dẻo khi thực hiện phép kéo thì mẫu thử sẽ biến dạng: đầu tiên là biến dạng đàn hồi σ_{dh} (như đã trình bày ở 7.6a). nếu tiếp tục kéo thì sự biến dạng sẽ thay đổi theo hình 7.8b và dẫn đến sự đứt mẫu σ_d.

Điều kiện ứng suất: $\sigma_{td} \le [\sigma]$

σ_{td} - giá trị ứng suất tương đương
$[\sigma]$ - giá trị ứng suất cho phép
σ_{ch} - giới hạn chảy
σ_{bk} - giới hạn bền kéo
σ_d - ứng suất đứt

Nếu vật liệu dẻo thì $[\sigma] = \dfrac{\sigma_{ch}}{n}$

Nếu vật liệu dòn thì $[\sigma] = \dfrac{\sigma_{bk}}{n}$

n - hệ số an toàn.

Biến dạng trượt

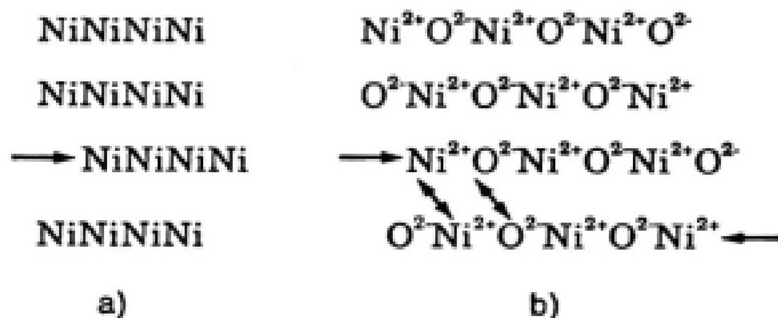
Khi tác dụng lên phương nào đó thì các nguyên tử hay ion chuyển dịch trên một mặt phẳng nào đó ta gọi là mặt trượt. Sự chuyển dịch các nguyên tử hay ion theo phương nào đó trên mặt phẳng khác với phương của đặt lực khi kim loại có cấu trúc hcp có sự biến dạng dẻo, lớp chưa trượt xảy ra trên mặt tinh thể τ để tạo một bước di chuyển của nguyên tử hay ion gọi là ứng suất trượt giới hạn. Hệ thống trượt của kim loại là kết hợp giữa mặt trượt (hkl) và phương trượt [vvw]. Có nhiều phương án cho sự trượt vì rằng có nhiều mặt trượt, cũng có nhiều phương trượt. Ví dụ (xem bảng).

Cấu trúc	Ví dụ	Phương trượt	Mặt trượt	Số phương trượt
Bcc	αFe Mo Na W	[111]	(101)	12
Bcc	nt	$[\bar{1}11]$	(211)	12
Fcc	Ag Al Cu γFe Ni Pb	$[\bar{1}10]$	(111)	12
Hcp	Cd Mg αTi Zn αTi	$[11\bar{2}0]$	(0001)	3
Hcp	αTi	$[11\bar{2}0]$	(1010)	3

Nếu vật liệu là hợp chất hóa học khi tác dụng lực lên kim loại di chuyển trên mặt nào đó, khi di chuyển một bước (khoảng lặp lại)

thì sẽ trở lại cấu trúc ban đầu. Nhưng tùy theo năng lượng liên kết, khoảng cách liên kết mà trở lực của sự trượt cao hay thấp.

Trong mạng tinh thể Ni có 12 phương án trượt, còn NiO có 6 phương án trượt (H.7.9a,b). Mặt khác sự chuyển dịch ion trên mặt trượt của hợp chất NiO tiêu tốn năng lượng lớn để khắc phục sự đẩy nhau của hai ion cùng dấu khi di chuyển như hình 7.9b.



Hình 7.9

Bảng 7.2 *Hệ thống trượt của hợp chất*

Cấu trúc	Ví dụ	Phương trượt	Mặt trượt	Số liên hợp
NaCl	LiF MgO MnS TiC	[110]	$(1\bar{1}0)$	6
NaCl	PbS	[110]	(001)	6
NaCl	MnSe	[110]	$(\bar{1}11)$	12
CsCl	CsCl	[100]		6

BÀI TẬP

7.1 Sợi dây Al có tiết diện 24,6×30,7mm tác dụng lực kéo $P = 7640kg$ vào đầu sợi dây và một dây thép có tiết diện $\phi = 18,8mm$ tác dụng lực kéo $P = 5000kg$.

Xác định ứng suất kéo cho sợi dây trên.

Giải:

Sử dụng công thức:

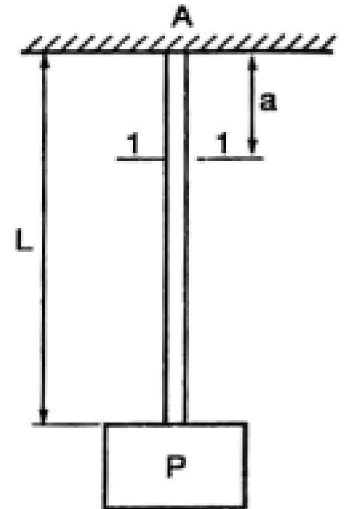
Cho Al: $\sigma_{kéo} = \dfrac{P}{A} : \dfrac{Newton}{m^2} = \dfrac{7640 \times 9,8}{0,0246 \times 0,0307} = 100MPa$

Cho thép: $\sigma_{kéo} = \dfrac{5000 \times 9,8}{\dfrac{\pi}{4} \times 0,0128} = 380MPa$

7.2 Cho sợi cáp kim loại treo thẳng đứng (hình vẽ) khối lượng riêng của sợi cáp d = 8000kg/m^3, tiết diện tại A = 350mm^2.

a) Xác định ứng suất pháp trên tiết diện ngang 1-1 cách A là a [m].

b) Nếu ở đầu cáp treo một vật nặng 2800kg. Hãy tính chiều dài tối đa của dây cáp để ứng suất tại A không vượt quá 160MPa. Cho hệ số va chạm n = 1,8.



Giải:

a) Khối lượng sợi cáp có chiều dài (L-a) tại mặt cắt 1-1:

$$P = d.A(L-a) \quad (kg) \tag{1}$$

Ứng suất pháp tại 1-1

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{dgA(L-a)}{A} = dg(L-a) \tag{2}$$

Nếu biết giá trị L và a thì tính được σ. Cho L = 10m và a = 1m.

$$\sigma = 8000 \times 9,81.(10-1) = 706320Pa$$

b) Nếu đầu sợi cáp treo vật nặng:

Khối lượng tổng = khối lượng dây + khối lượng vật nặng

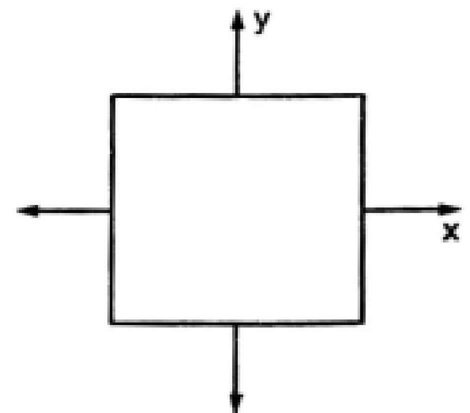
$$\sigma = 8000 \times 9,8 \times L + \frac{2800 \times 9,8 \times 1,8}{350.10^{-6}m^2}$$

$\sigma \leq 160MPa$. Giải để tìm $L \leq 241m$

7.3 Một đĩa thép hình vuông có kích thước 1000×1000mm

a) Nếu đặt lực kéo theo y với ứng suất là 200MPa thì đĩa thép thay đổi như thế nào? Cho chỉ số Poisson = 0,28.

b) Nếu đồng thời đặt lực kéo theo phương x với ứng suất là 410 MPa thì đĩa thép sẽ thay đổi như thế nào? Cho modul đàn hồi của thép E = 205GPa.



Giải:

Theo phương trình Hoocker

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}\left[\sigma_x - \mu(\sigma_y + \sigma_z)\right]$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E}[\sigma_y - \mu(\sigma_x + \sigma_z)]$$

Nếu kéo theo chiều y thì: $\sigma_x = \sigma_z = 0$

a) Lắp số vào công thức $\varepsilon_y = \frac{1}{E}(\sigma_y)$ ta có:

$$\varepsilon_y = \frac{200MPa}{205.10^3 MPa} = 0{,}000975 \approx 0{,}001m$$

$$\varepsilon_x = -\frac{\mu\sigma_y}{E} = -0{,}000975 \times 0{,}029 = -0{,}00028$$

$$\varepsilon_x = -0{,}00028$$

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}[\sigma_x - \mu\sigma_y] = \frac{410MPa}{205.10^3 MPa} - \frac{\mu\sigma_y}{E}$$
$$= 0{,}002 - 0{,}00028 = 0{,}00172$$

$$\varepsilon_y = \frac{\sigma_y}{E} - \mu\frac{\sigma_x}{E} = 0{,}000775 - 0{,}29 \times 0{,}002 = 0{,}00040$$

Kích thước chi tiết:

a) $1000 + 1mm = 1001mm$ (y)

$1000 - 0{,}28mm = 999{,}7mm$ (x)

$s = 1001 \times 999{,}7mm^2$

b) $1000 + 0{,}40 = 1000{,}4mm$ (y)

$1000 + 1{,}72 = 1001{,}72mm$ (x)

$s = 1000{,}4 \times 1001{,}72mm^2$

7.4 Modul đàn hồi của thép là $205GPa$, đường kính sợi thép ϕ = $2{,}5mm$. Chiều dài $3m$, treo ở đầu một vật nặng $500kg$. Xác định độ giãn dài và tăng chiều dài của sợi dây?

Giải:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{500 \times 9{,}8}{\frac{\pi}{4} \times 0{,}0025^2} = \frac{\frac{4900}{\pi/4} \times 0{,}0025^2\,Pa}{205 \times 10^8\,Pa} = 0{,}005\,\frac{m}{m}$$

Tăng chiều dài của sợi dây $0{,}005\,\frac{m}{m} \times 3m = 15mm$

7.5 Sự thay đổi thể tích là bao nhiêu % khi nén thủy tĩnh $P_h = 1400MPa$, cho chỉ số Poisson = 0,29.

Giải:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = \frac{\Delta L}{l}$$

$$\frac{\Delta V}{V} = 3\left(\frac{\Delta L}{L}\right)$$

$$\varepsilon_x = \frac{\sigma_x}{E}(1 - 2\mu) = \frac{-1400MPa(1 - 0{,}58)}{205000MPa} = -0{,}00287$$

$$\frac{\Delta V}{V} = 3\varepsilon = -0{,}00287 \times 3 = -0{,}86\%$$

Mặt khác: $\frac{\Delta V}{V} = \frac{P_h}{K}$

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\mu)} = \frac{205000MPa}{3(1 - 0{,}58)} = 162700MPa$$

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{-1400MPa}{162700MPa} = -0{,}86\%$$

7.6 Sợi dây đồng có đường kính là 0,76mm. Biến dạng dẻo bắt đầu từ khi khối lượng là 8,7kg. Khi khối lượng 15,2kg thì độ biến dạng tổng là 0,011. Tính:

a) Ứng suất cho phép của đồng.

b) Độ biến dạng dẻo.

c) Chiều dài của dây đồng sau khi thử. Cho chiều dài ban đầu là 212cm.

Giải: $\sigma_{td} \geq [\sigma]$

Vật liệu dẻo: $[\sigma] = \frac{\sigma_{ch}}{n}$

σ_{ch} - giới hạn chảy

n - hệ số an toàn

$$[\sigma] = \frac{8{,}7 \times 9{,}8MPa}{0{,}45.10^{-6}m^2}$$

Độ biến dạng dẻo = độ biến dạng tổng – biến dạng đàn hồi.

Độ biến dạng đàn hồi: khi đặt $P = 15{,}2kg$

$$\sigma = \frac{15{,}2.9{,}8.N}{0{,}45.10m^2} = 331MPa$$

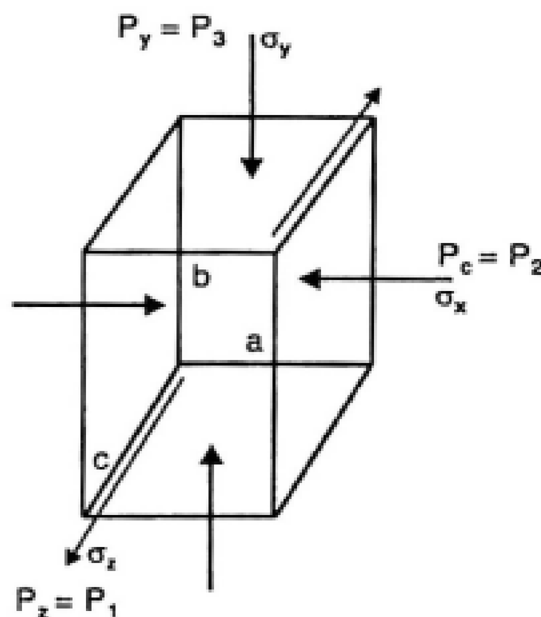
$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{331}{110.10^3} = 0{,}003$$

$$E = 110GPa$$

Độ biến dạng dẻo: 0,011 – 0,003 = 0,008

Chiều dài $L = 1{,}008cm \times 212cm = 213{,}7cm$

7.7 Xác định độ biến dạng dài Δa, Δb, Δc của các cạnh a b c và biến dạng thể tích của phần tử hình hộp (xem hình). Nếu lực ép P_2 = $60kN$ và $P_3 = 120kN$. $a = c = 2cm$, $b = 4cm$, modul đàn hồi E = $2.104kN/cm^2$, hệ số Poisson = 0,3. Xác định giá trị tại P_1 cần thiết để đặt trên hai mặt còn lại để biến dạng thể tích $\Delta V = 0$. Cho độ biến dạng thể tích $\theta = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$



Giải:

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}\left[\sigma_x - \mu(\sigma_y + \sigma_z)\right]$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E}\left[\sigma_y - \mu(\sigma_x + \sigma_z)\right]$$

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E}\left[\sigma_z - \mu(\sigma_y + \sigma_z)\right]$$

$$\sigma_y = \frac{P_3}{S_3} = \frac{-120kN}{4cm^2} = -30\frac{kN}{cm^2}$$

$$\sigma_x = \frac{P_2}{S_2} = \frac{60kN}{8cm^2} = -7,5\frac{kN}{cm^2}$$

Chưa đặt P_1 nên $\sigma_z = 0$

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E}\left[\sigma_x - \mu\sigma_y\right]$$

$$\varepsilon_x = \frac{-7,5 - 0,3(-30)}{2.10^4} = 1,25.10^{-4}$$

$$\Delta a = 1,25.10^{-4}.2 = 2,5.10^{-4}\,cm$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E}\left(\sigma_y - \mu\sigma_x\right)$$

$$\varepsilon_y = \frac{-30 - 0,3(-7,5)}{2.10^4} = -13,875.10^{-4}$$

$$\Delta b = -13,875.10^{-4} \times 4 = -55,5.10^{-4}\,cm$$

$$\varepsilon_z = \frac{-1}{E}\left[0,3(-7,5) + 0,3(-30)\right] = \frac{2,25 + 9}{2.10^4} = \frac{11,25}{2.10^4} = 5,6.10^{-4}$$

$$\Delta c = 5,62.10^{-4}.2 = 11,25.10^{-4}\,cm$$

Khi đặt P_1 thì $\sigma_1 \neq 0$

Vì rằng $\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \dfrac{\Delta V}{V} = 0$

Nên $\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = 0$

$$\frac{1}{E}(\sigma_x+\sigma_y+\sigma_z)-\frac{2\mu}{E}(\sigma_x+\sigma_y+\sigma_z)=\left(\frac{1-2\mu}{E}\right)(\sigma_x+\sigma_y+\sigma_z)=0$$

$\left(\frac{1-2\mu}{E}\right)\neq 0$ nên $\sigma_x+\sigma_y+\sigma_z=0$

$$\sigma_z=-\sigma_x-\sigma_y=30\frac{kN}{cm^2}+7{,}5\frac{kN}{cm^2}=37{,}5\frac{kN}{cm^2}$$

$$\sigma_z=37{,}5\frac{kN}{cm^2}$$

$$P_z=\sigma_z.A=37{,}5\frac{kN}{cm^2}8cm^2=300kN$$

$$P_z=300kN$$

7.8 Đồng có ứng suất kéo tiêu chuẩn là $300MPa$, vùng biến dạng dẻo tiết diện giảm 77% so với ban đầu. Xác định ứng suất thực tế α_f khi biến dạng mỏi.

Giải:

$$\frac{F}{A_o}=300MPa$$

$$F=300.10^6N/m^2.A_o$$

$$\sigma_f=\frac{F}{A_{tt}}=\frac{300.10^6.A_o}{(1-0{,}77)A_o}=\frac{300.10^6}{(1-0{,}77)}=1300MPa$$

$$\sigma_f=1300MPa$$

7.9 Gốm từ tính có độ xốp 28% và khối lượng riêng thực tế là $5{,}14g/cm^3$. Sau khi thiêu kết khối lượng riêng là $5{,}03g/cm^2$. Xác định độ xốp sau khi thiêu kết. Nếu sau khi thử, mẫu thử có kích thước $16{,}3mm$ thì mẫu thử ban đầu có kích thước là bao nhiêu?

Giải:

Thể tích thực tế của $1g$ vật liệu:

$$\upsilon=\frac{1g}{5{,}14\ g/cm^3}=0{,}1946cm^3$$

Thể tích sau khi thiêu kết:

$$\upsilon_{tk} = \frac{1}{5{,}03\,g/cm^3} = 0{,}1988cm^3$$

Độ xốp sau khi thiêu kết:

$$\theta\% = \frac{0{,}1988 - 0{,}1946}{0{,}1988}.100 = 2\%$$

Thể tích thực tế:

$$0{,}72.V_o = 0{,}98.V_f$$

$$\frac{V_o}{V_f} = \frac{L_0^3}{L_f^3} = \frac{0{,}98}{0{,}72}$$

$$L_0 = l_f\sqrt[3]{\frac{0{,}98}{0{,}72}} = 16{,}3\sqrt[3]{1{,}361} = 16{,}3.1.108 = 18{,}1mm$$

$$L_0 = 18{,}1mm$$

7.10 Một mẫu gốm có khối lượng riêng thật là $5{,}41g/cm^3$. Sau khi ninh kết cho khối lượng $3{,}79g$ khô và $3{,}84g$ khi bão hòa nước, khi treo trong nước nặng 3,08.

a) Xác định thể tích thực của mẫu.

b) Xác định thể tích tổng cộng của mẫu.

c) Thế nào là độ xốp biểu kiến? Xác định giá trị của nó.

d) Thế nào là độ xốp tổng? Xác định giá trị của nó.

Các khái niệm

Thể tích thực = thể tích tổng (mẫu thử) – thể tích toàn bộ lỗ xốp.

Thể tích biểu kiến = thể tích tổng – thể tích lỗ xốp hở

Thể tích biểu kiến = thể tích thực – thể tích lỗ xốp đóng

Thể tích tổng = thể tích thực + thể tích toàn bộ lỗ xốp.

Tính

a) Thể tích thực = khối lượng thực/khối lượng riêng thực

$$\upsilon_{tt} = \frac{3{,}79g}{5{,}41g/cm^3} = 0{,}70cm^2$$

Từ nguyên lý Archimede:

Nước chuyển ra khỏi mẫu = 3,84g − 3,08g = 0,76g

$$\upsilon_{tg} = 0{,}76\frac{g}{1(g/cm^3)} = 0{,}76cm^3$$

b) 0,76cm^3 là thể tích tổng.

c) Độ xốp biểu kiến = thể tích lỗ mở / thể tích tổng

$$\theta_{bk} = \frac{3{,}84 - 3{,}79(g/1g/cm^3)}{0{,}76cm^3} = 0{,}066$$

hay 6,6% thể tích.

d) Độ xốp tổng:

$$\frac{V_{tổng} - V_{thực}}{V_{tổng}}$$

$$\theta_{tg} = \frac{0{,}76 - 0{,}70}{0{,}76} = 0{,}079 \text{ hay } 7{,}9\% \text{ thể tích.}$$

PHẦN III

SỬ DỤNG VẬT LIỆU

Chương 8

ĐỘ BỀN HÓA CỦA VẬT LIỆU

8.1 KHÁI NIỆM VỀ ĐỘ BỀN HÓA

Vật liệu làm việc trong môi trường khác nhau chịu tác động của môi trường đến vật liệu. Thông thường, vật liệu tiếp xúc với môi trường khí hay dung dịch. Khi làm việc lâu ngày trong môi trường, vật liệu sẽ bị ăn mòn (*corrosion*) hay bào mòn (*erosion*) hay kết hợp cả hai nhân tố trên.

Ăn mòn vật liệu là sự tác dụng hóa học - điện hóa học của vật liệu với môi trường. Còn sự bào mòn do tác dụng lực cơ học là chủ yếu. Độ bền hóa của vật liệu chỉ đi sâu nghiên cứu tác dụng hóa học và điện hóa của vật liệu và môi trường. Nghĩa là chúng ta nghiên cứu khả năng phản ứng hóa học, điện hóa học của vật liệu và môi trường. hay nghiên cứu nhiệt động và động học của phản ứng hóa học đặc trưng cho vật liệu và môi trường.

Như đã nghiên cứu ở chương 2 và 3: vật liệu bao gồm kim loại, hợp kim, vật liệu vô cơ silicat, vật liệu hữu cơ làm việc trong môi trường cũng rất khác nhau, khi ở nhiệt độ cao, không khí ẩm, trong dung dịch axit, trung tính và kiềm. Tính chất chung nhất cho sự ăn mòn vật liệu là: ăn mòn hóa học và điện hóa.

Ăn mòn hóa học là sự phá hủy vật liệu do tác dụng hóa học vật liệu với môi trường. Tuy có những đặc thù riêng nhưng vẫn tuân theo các quy luật nhiệt động và động học của phản ứng hóa học.

Ăn mòn điện hóa học là sự phá hủy vật liệu do tác dụng điện hóa học của vật liệu và môi trường chất điện giải, tuân theo nhiệt động điện hóa học động học các quá trình điện cực. Thông thường sử dụng cho vật liệu dẫn điện như kim loại, hợp kim, các chất bán dẫn, các chất oxyt dẫn điện... trong môi trường chất điện giải (lỏng và rắn).

Hai vấn đề ăn mòn hóa học và điện hóa học liên quan nhiều đến kim loại và hợp kim, do đó, chúng ta nghiên cứu kỹ hơn trong giáo trình này.

8.2 ĂN MÒN HÓA HỌC CỦA KIM LOẠI

Trong phần này ta nghiên cứu phản ứng oxy hóa kim loại trong không khí ở nhiệt độ cao (không khí khô). Nghĩa là ta nghiên cứu phản ứng sau:



$$nM + \frac{mn}{4}O_2 \Leftrightarrow M_nO_{\frac{mn}{2}} \qquad (8.1)$$

Điều kiện nhiệt động tổng quát:

Muốn phản ứng (8.1) xảy ra thì $(\Delta G)_T < 0$. Nói chung đại đa số kim loại bị oxy hóa ở nhiệt độ cao chỉ trừ một vài kim loại như Au, Pt,... là không bị oxy hóa.

Từ (8.1) ta có thể viết:

$$\Delta G_T^o = -Rt\ln\frac{a_{OX}}{a_M^n.a_{O_2}\frac{mn}{4}} \qquad (8.2)$$

Nếu cho rằng:

$$a_{OX} = a_M = 1 \text{ thì } \Delta G_T^o = -RT\ln\frac{1}{P_{O_2}^{CB}} \qquad (8.3)$$

Khi $\Delta G_T^o < 0$, từ phương trình (8.3) ta có $P_{O_2} > P_{O_2}^{CB}$ nghĩa là áp suất riêng phần của oxy trong môi trường khí cao hơn áp suất cân bằng của oxy khi phân hủy oxyt ở cùng một nhiệt độ.

Khi $\Delta G_T^o > 0$, từ phương trình (8.3) ta có $P_{O_2} < P_{O_2}^{CB}$ nghĩa là áp suất riêng phần của oxy thấp hơn áp suất cân bằng của oxyt.

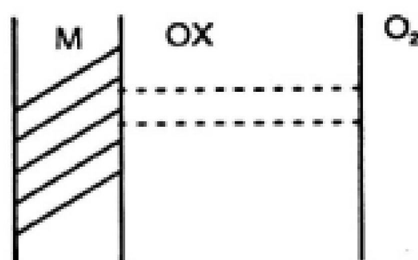
Từ đó, ta rút ra:

$\Delta G_T^o < 0$ khi $P_{O_2} > P_{O_2}^{CB}$ phản ứng oxy hóa xảy ra.

$\Delta G_T^o > 0$ khi $P_{O_2} < P_{O_2}^{CB}$ phản ứng oxy hóa không xảy ra.

Nói chung, đại đa số kim loại bị oxy hóa ở nhiệt độ cao, trừ một số kim loại đã nêu trên.

Khi phản ứng hóa học sẽ hình thành mầm tinh thể oxyt trên bề mặt kim loại và sự phát triển mầm tạo thành lớp oxyt. Như vậy khi tạo thành lớp oxyt theo mô hình hình 8.1:



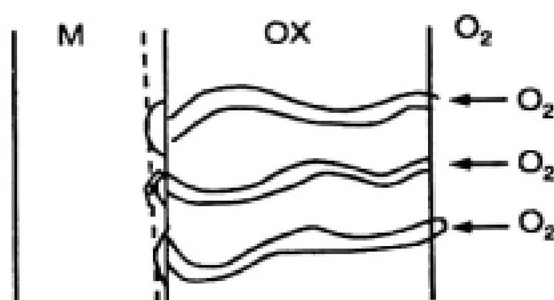
Hình 8.1 *Mô hình tiếp xúc M | OX | O_2*

Như vậy O_2 tiếp xúc với OX mà không tiếp cận với M. Có thể có hai trường hợp xảy ra như nhau:

• Màng oxyt xốp nghĩa là có nhiều lỗ xốp do nhiều nguyên nhân:

- Sự co thể tích oxyt so với kim loại
- Do tác động ứng suất nhiệt, cơ học
- Do sự khuyết tật trong mạng tinh thể oxyt.

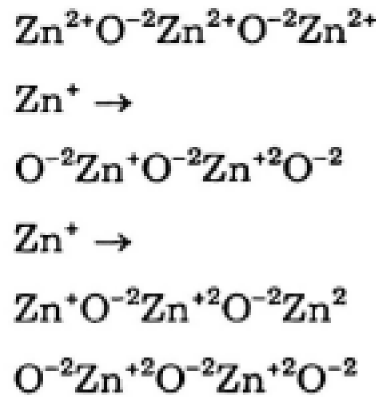
Nếu kích thước lỗ xốp lớn và tiếp cận đến kim loại theo hình 8.2 O_2 tiếp xúc với kim loại và hình thành lớp oxyt mới dưới lớp cũ hay lớp oxyt phát triển phía trong.



Hình 8.2 *Cấu trúc màng oxyt xốp*

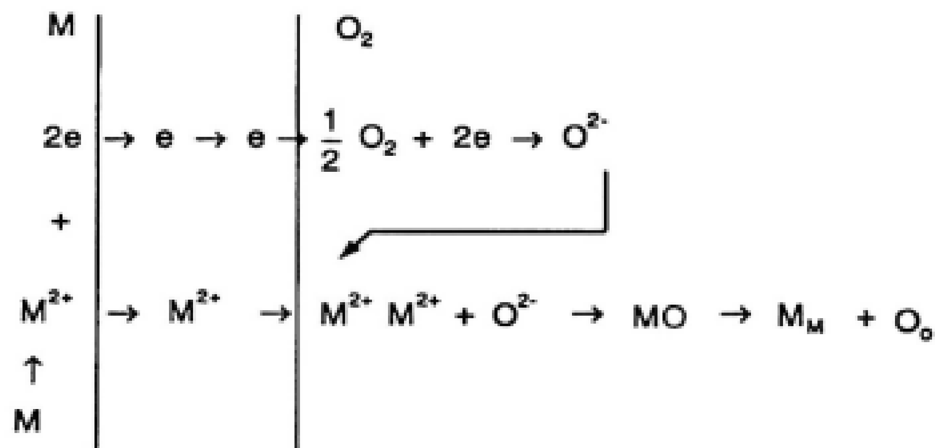
• Màng oxyt sít hay không có lỗ xốp như trường hợp chúng ta đã nghiên cứu ở chương 2 về sự mất trật tự. Tuy màng oxyt không có lỗ xốp song luôn luôn tồn tại sự mất trật tự có thể có các dạng như sau:

- Màng oxyt không tương hợp hóa học thừa kim loại như kẽm oxyt $Zn_{(1+x)}O$. Trong cấu trúc tồn tại Zn^{+} thay thế vị trí Zn^{2+} nghĩa là 2 Zn^{+} thay vị trí Zn^{2+} (một kẽm Zn^{+}) nằm đúng vị trí Zn^{2+} với một Zn^{+} nằm ở vị trí xen kẽ).



***Hình 8.3** Cấu trúc oxyt thừa kim loại*

Như vậy, Zn^{+} và e chuyển ra môi trường theo cơ chế diễn tả ở hình 8.4. Như vậy sẽ khuếch tán cation kim loại và điện tử qua màng oxyt hình thành lớp oxyt mới trên lớp cũ.

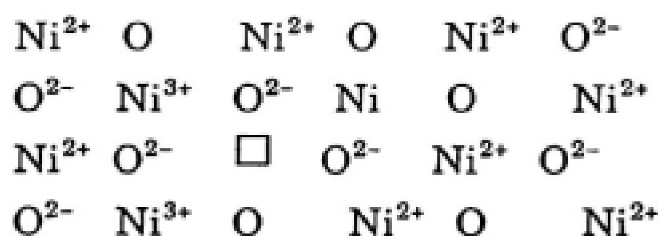


***Hình 8.4** Cơ chế khuếch tán cation và điện tử qua màng*

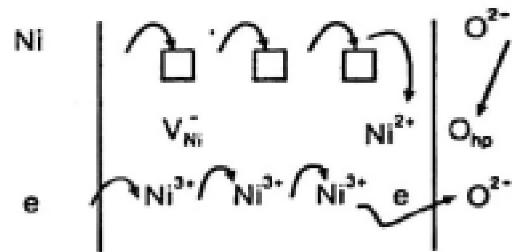
• Màng oxyt không tương hợp hóa học thiếu kim loại $Ni_{(1-x)}O$. Trong màng Niken oxyt Ni^{3+} thay chỗ cho Ni^{2+} và tồn tại nút mạng trống Ni.



$$2(Ni^{3+}_{Ni^{2+}})^{\bullet} + V''_{Ni} \Leftrightarrow 0 \qquad (8.4)$$

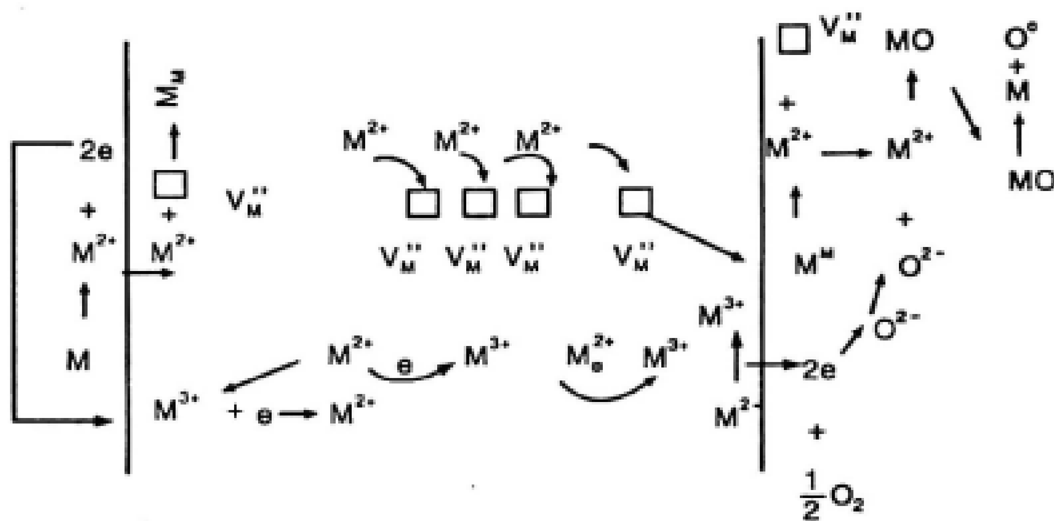


Ni^{2+} và điện tử chuyển ra môi trường theo cơ chế diễn tả ở hình 8.6.

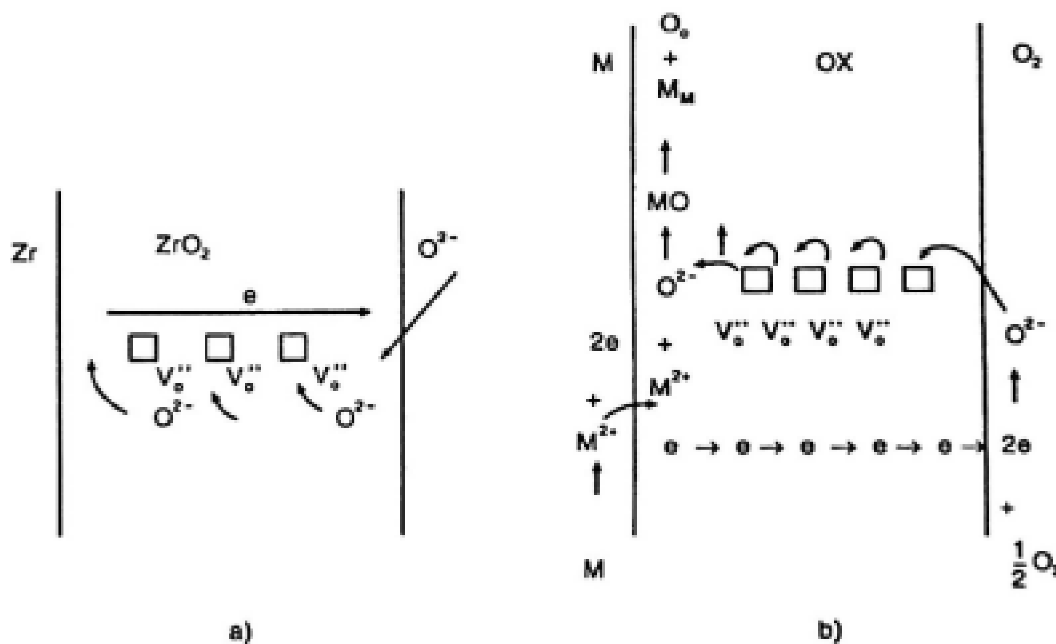


Hình 8.6 *Sự khuếch tán Ni^{2+} và điện tử ra môi trường*

Như vậy sẽ khuếch tán ion kim loại và điện tử qua màng oxyt ra môi trường theo cơ chế nút trống cation hình thành lớp mới trên lớp cũ. Cơ chế tổng quát được diễn tả trên hình 8.7.



Hình 8.7 *Sự khuếch tán cation qua màng theo các nút trống $V_M^{\cdot\cdot}$ và điện tử qua màng theo M^{3+}*



Hình 8.8 *a) Cơ chế khuếch tán ion O^{2-} và điện tử qua màng*
b) Sự khuếch tán ion O^{2-} qua nút trống oxy $V_O^{\bullet\bullet}$ và điện tử qua màng

Khi ZrO_2 có lẫn các oxyt tạp chất có hóa trị thấp hơn như CaO; Y_2O_3 thì xuất hiện các nút trống oxy do cơ chế:



$$CaO \xrightarrow[ZrO_2]{} Ca''_{Zr} + V_O^{\bullet\bullet} + O_O^O \qquad (8.5)$$



$$O_2 \rightarrow 2O_{hp} \xrightarrow[+2e]{} O^{2-} \qquad (8.6)$$

O_2 qua các nút trống oxy vào phía kim loại như hình 8.8a. Màng oxyt phát triển vào phía trong. Cơ chế tổng quát được thể hiện trên hình 8.8b.

Nói chung những minh họa trình bày trên chỉ là những định hướng về sự phát triển màng oxyt... Vùng phát triển màng oxyt là vùng gặp nhau giữa hai luồng khuếch tán ion cùng kim loại qua màng oxyt ra ngoài và ion O khuếch tán vào bên trong, nhưng có vài trường hợp đặc biệt màng sít tự khuếch tán ion kim loại qua màng oxyt ra môi trường là phổ biến cũng có lẽ do kích thước hình học của ion kim loại nhỏ hơn anion oxy. Để đánh giá màng oxyt là xốp hay sít, thường người ta so sánh tỷ lệ thể tích là oxyt hình thành và thể tích kim loại.

Tỷ số này được gọi là tỷ số Pilling-Bedworth.

Tỷ số $\dfrac{V_{OX}}{V_M}$ (8.7)

V_{OX}, V_M - thể tích oxyt và kim loại

$$V_{OX} = \frac{M}{D}; \quad V_M = \frac{A}{d}$$

M, A - khối lượng mol của oxyt và kim loại

$$\frac{V_{OX}}{V_M} = \frac{M.d}{n.A.D} \qquad (8.8)$$

D,d - khối lượng riêng của oxyt và kim loại

n- số nguyên tử kim loại trong phân tử oxyt.

Khi $\dfrac{V_{OX}}{V_M} > 1$, màng oxyt có tính chất bảo vệ hay gọi là màng sít.

Khi $\frac{V_{OX}}{V_M} < 1$, màng oxyt không có tính chất bảo vệ hay gọi là màng xốp.

Tuy nhiên $\frac{V_{OX}}{V_M} >> 1$, màng bảo vệ kém vì xuất hiện các vết nứt cơ học do ứng suất nội.



Ví dụ 1: $2Al_2O_3 + \frac{3}{2}O_2 = Al_2O_3$

$$M_{Al_2O_3} = 56; \quad D = 4; \quad A_{Al} = 27; \quad d = 2,7; \quad n = 2$$

Áp dụng công thức (8.8):

$$\frac{V_{OX}}{V_M} = \frac{102.2,7}{2.4.27} = 1,27 > 1$$

Như vậy, màng canxi oxyt có tính chất bảo vệ



Ví dụ 2: $Ca + \frac{1}{2}O_2 = CaO$

$$M_{Cao} = 56; \quad A_{Ca} = 40$$

$$D_{Cao} = 3,45\ g/cm^3; \quad d_{Ca} = 1,55\ g/cm^3$$

$$\frac{V_{OX}}{V_M} = \frac{M.d}{n.D.A} = \frac{56.1,55}{1.3,45.40} = 0,628 < 1$$

Như vậy, màng canxi oxyt không có tính chất bảo vệ.

Nếu kim loại có cùng cấu trúc, ví dụ kim loại có cấu trúc fcc khi biến thành oxyt thì thể tích $\frac{V_{OX}}{V_M}$ trên cơ sở thể tích ô cơ bản. Ví dụ:



$$Ni + \frac{1}{2}O_2 = NiO$$

Ni có cấu trúc fcc và NiO cũng có cấu trúc fcc

$$\frac{V_{OX}}{V_M} = \frac{a_{OX}^3}{a_M^3}$$

a được xác định theo công thức trình bày ở chương 2

$$a_{Ni} = 3,53\,\mathring{A}; \quad a_{NiO} = 4,2\,\mathring{A};$$

$$\frac{a_{NiO}^3}{a_{Ni}^3} = \frac{4,2^3}{3,53^3} = 1,684 > 1$$

8.3 ĂN MÒN ĐIỆN HÓA

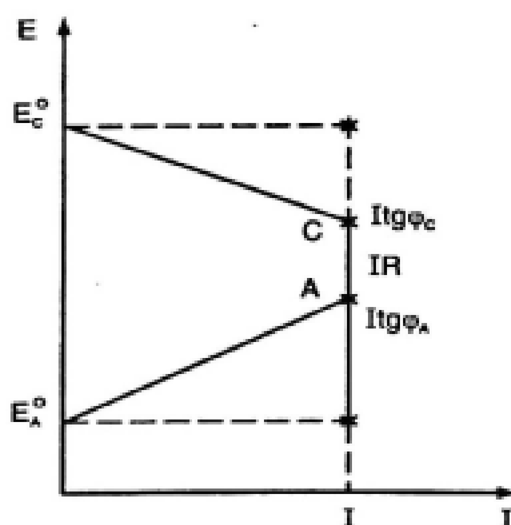
Ăn mòn điện hóa là sự hoạt động của hệ thống pin nhiều cực. Quá trình hoạt động của hệ thống này là quá trình không cân bằng. Song về phương diện lý thuyết, người ta vận dụng lý thuyết về cân bằng và bổ sung các điều kiện thích hợp xây dựng lý thuyết về ăn mòn điện hóa. Lý thuyết này rất phức tạp vì đây là hệ thực tế có nhiều phản ứng xảy ra đồng thời. Hiện nay có hai lý thuyết cơ bản ăn mòn điện hóa:

1- Ăn mòn điện hóa xảy ra giống như sự hoạt động của một pin ngắn mạch, nghĩa là các điện cực catốt - anốt sát nhau, hay đúng hơn là sự hoạt động của hệ pin, có nhiều vùng có điện thế âm hơn, có nhiều vùng có điện thế dương hơn. Trong đó có ít nhất một phản ứng anốt chủ yếu, đó là sự hòa tan kim loại thành ion, đồng thời cũng xảy ra một phản ứng catốt chủ yếu, không cần phân biệt rõ trên kim loại vùng nào là anốt và vùng nào là catốt (nhưng cũng không có khả năng phân biệt). Nhưng biết chắc chắn rằng điện tử sẽ chuyển từ anốt lân cận để thực hiện phản ứng catốt. Người ta thực hiện nghiên cứu ban đầu trên hệ pin Cu – Zn. Người ta xác định điện thế điện cực của Cu và Zn khi dòng điện khác nhau và xây dựng biểu đồ:

$$E_C = f(I) \qquad E_A = f(I)$$

E_C, E_A - điện thế điện cực của Cu và Zn; I- dòng điện

Biểu đồ này được Evans giới thiệu trên công trình của mình mặc dù đơn giản nhưng ý nghĩa thực tế rất lớn và giải quyết nhiều vấn đề về sự chống ăn mòn.



E_c^o; E_A^o: điện thế điện cực catốt và anốt

E_c^o - C: đường phân cực catốt Cu $E_C = f(I)$

E_c^o - A: đường phân cực atốt Zn $E_A = f(I)$

Hình 8.9 *Biểu đồ phân cực ăn mòn E = f(I)*

$$E_C^o - E_A^o = I(tg\varphi_C + tg\varphi_A + R)$$

$$I = \frac{E_C^o - E_A^o}{tg\varphi_C + tg\varphi_A + R} \quad (8.9)$$

hay
$$I = \frac{E_C^o - E_A^o}{\sum R} \quad (8.10)$$

ΣR là tổng trở bao gồm điện trở phân cực và điện trở Ohm

Nếu $tg\varphi_C = R_C$, $tg\varphi_A = R_A$ thì $I = \dfrac{E_C^o - E_A^o}{R_C + R_A + R}$ (8.11)

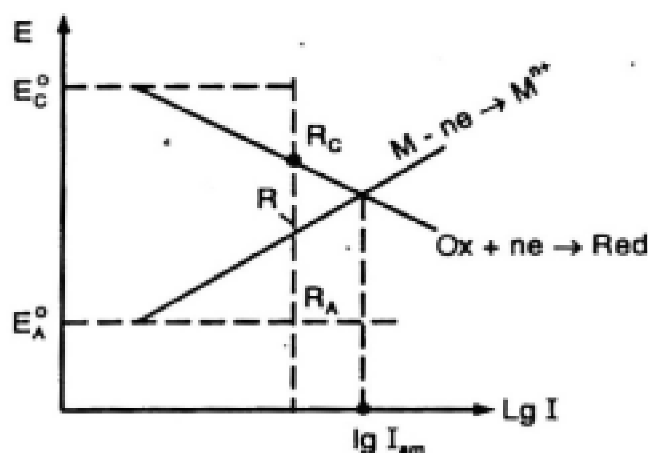
Theo quan điểm của Evans khi $R \to 0$ nghĩa là anốt và catốt sát bên nhau.

Trường hợp này:

$$I \to I_{max} \text{ và } I_{max} = I_{a.m}$$

$$I = I_{a.m} = \frac{E_C^0 - E_A^0}{R_C + R_A} \quad (8.12)$$

Từ (8.12) ta rút ra dòng điện ăn mòn phụ thuộc chủ yếu vào sự chênh lệch thế giữa anốt, catốt và điện trở phân cực của anốt và catốt. Evans xây dựng biểu đồ $E = f(lgI)$ và xác định dòng điện ăn mòn như hình 8.10.



***Hình 8.10** Biểu đồ Evans khi đo $R \neq 0$ và $R = 0$*

Nếu quá trình catốt là khử phân cực hydro thì quá trình chung cho sự ăn mòn là:



$$M - ne = M^{n+} \quad (8.12)$$



$$2H^{+} + 2e = H_2 \qquad (8.13)$$

$$E_M^{CB} = E_M^{O} + \frac{RT}{nF}\ln a_{M^{n+}} \qquad (8.14)$$

E_M^{CB}, E_M^{O} - điện thế điện cực cân bằng của kim loại và điện thế tiêu chuẩn của kim loại

a_M^{n+} - hoạt động của ion kim loại; R- hằng số khí; T- nhiệt độ K.

. Nếu M là sắt (Fe) thì

$$E_{Fe}^{CB} = E^{0}_{Fe/Fe^{2+}} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Fe^{2+}} \qquad (8.15)$$

$$E_{Fe}^{CB} = -0{,}44V + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{H^+}}{P_{H_2}} \qquad (8.16)$$

$$E^0_{H_2} = E^0_{H^+} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{a^2_{H^+}}{P_{H_2}} \qquad (8.17)$$

nếu $T = 298^\circ K \quad \dfrac{2{,}3RT}{F} = 0{,}06V$

$$E^0_{H_2} = -0{,}03\lg P_{H_2} + 0{,}06\lg a_{H^+} \qquad (8.18)$$

Nếu quá trình catốt là khử phân cực O_2 thì quá trình chung cho quá trình ăn mòn là:



$$M - ne \Leftrightarrow M^{n+} \qquad (8.19)$$



$$O_2 + 2H_2O + 4e \Leftrightarrow 4OH^- \qquad (8.20)$$

$$E^{CB}_{O_2} = E^0_{O_2} + \frac{RT}{4F}\ln\frac{P_{O_2}.a^2_{H_2O}}{a^4_{OH^-}} \qquad (8.21)$$

$$E^{CB}_{O_2} = 1{,}23 + 0{,}015\lg P_{O_2} - 0{,}56pH \qquad (8.22)$$

Khi $pH = 7$, $P_{O_2} = 0{,}2at$ thì $E^{CB}_{O_2} = +0{,}81V$

Xét về phương diện động học điện hóa học nhiều kim loại:

$E_M^{CB} < E^{CB}_{H_2} < E^{CB}_{O_2}$ nghĩa là kim loại có khả năng ăn mòn trong môi trường axit và môi trường trung tính hay kiềm miễn là môi trường đó có oxy hòa tan. Người ta thấy rằng nồng độ oxy hòa tan trong môi trường quyết định tốc độ ăn mòn trong điều kiện khử phân cực oxy.

Từ phương trình (8.20) dòng i_C là tốc độ ăn mòn của phản ứng catốt. Theo Faraday:

$$i_{C,O_2} = -4FD_{O_2}\frac{C^0_{O_2} - C_{O_2}}{\delta} \quad (8.21)$$

$C^0_{O_2}, C_{O_2}$ - nồng độ oxy ở trong dung dịch và ở sát điện cực.

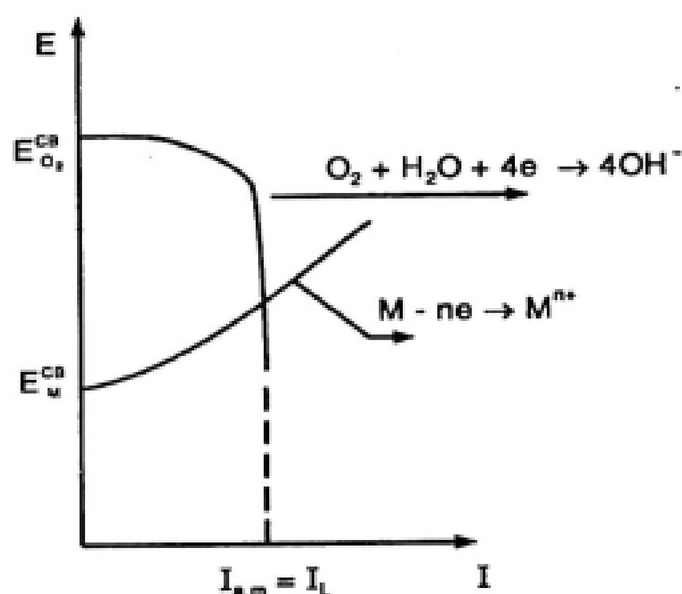
D_{O_2} - hệ số khuếch tán $m^2.S^{-1}$

δ - chiều dày lớp khuếch tán m.

Khi khống chế tốc độ ăn mòn bởi dòng khuếch tán tới hạn:

$$i_{C,O_2} = i_L = -4FD_{O_2}\frac{C^0_{O_2}}{\delta} \quad (8.22)$$

Nếu $I_{C,O_2} = i_A = i_C = i_{a.m}$ xác định tố độ ăn mòn theo phương trình (8.22) và theo đồ thị hình 8.11 $E = f(I)$



***Hình 8.11** Biểu đồ phân cực ăn mòn $E = f(I)$ khi xuất hiện dòng điện giới hạn i_L*

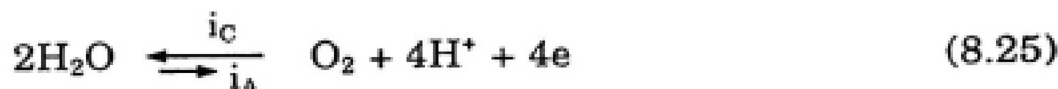
2- Trên cơ sở lý thuyết về động học của quá trình điện cực quan hệ giữa $E = f(I)$ hay $E = f(lgi)$ cho quá trình thuận nghịch, Wargner và Trand phát triển và đưa ra lý thuyết về điện thế hỗn hợp E_{hh} của quá trình ăn mòn điện hóa. Ví dụ, Fe nhúng vào dung dịch axit hay trung tính có thể xảy ra bốn phản ứng sau:



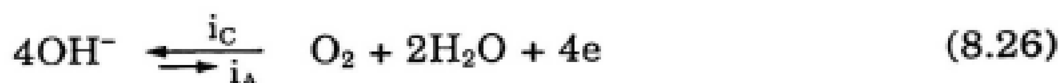
$$Fe \underset{i_C}{\overset{i_A}{\rightleftarrows}} Fe^{2+} + 2e \qquad (8.23)$$



$$H_2 \underset{i_A}{\leftleftarrows} 2H^+ + 2e \qquad (8.24)$$



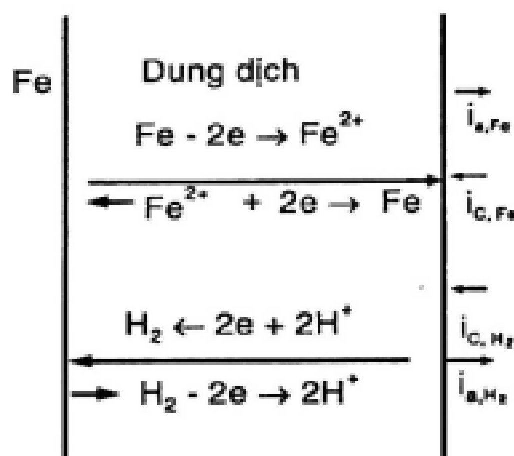
$$2H_2O \underset{i_A}{\overset{i_C}{\leftrightarrows}} O_2 + 4H^+ + 4e \qquad (8.25)$$



$$4OH^- \underset{i_A}{\overset{i_C}{\leftrightarrows}} O_2 + 2H_2O + 4e \qquad (8.26)$$

Phản ứng ca tốt (8.25) và (8.26) giống nhau. Như vậy quá trình xảy ra không cân bằng và cũng rất khó dẫn đến cân bằng.

Các quá trình trên được minh họa theo mô hình 8.12 cho phương trình (8.23) và (8.24).



Hình 8.12 *Mô hình hòa tan Fe trong axit*

Từ mô hình (8.12) là quá trình không cân bằng vì:

$$i_{A.Fe} > i_{C.Fe} \text{ và } i_{C,H_2} > i_{A.H_2} \qquad (8.27)$$

Nhưng chúng ta thấy rằng có sự cân bằng về điện nghĩa là:

$$\sum i_A = \sum i_C \text{ hay } i_{A.Fe} + i_{A,H_2} = i_{C,Fe} + i_{C,H_2} \qquad (8.28)$$

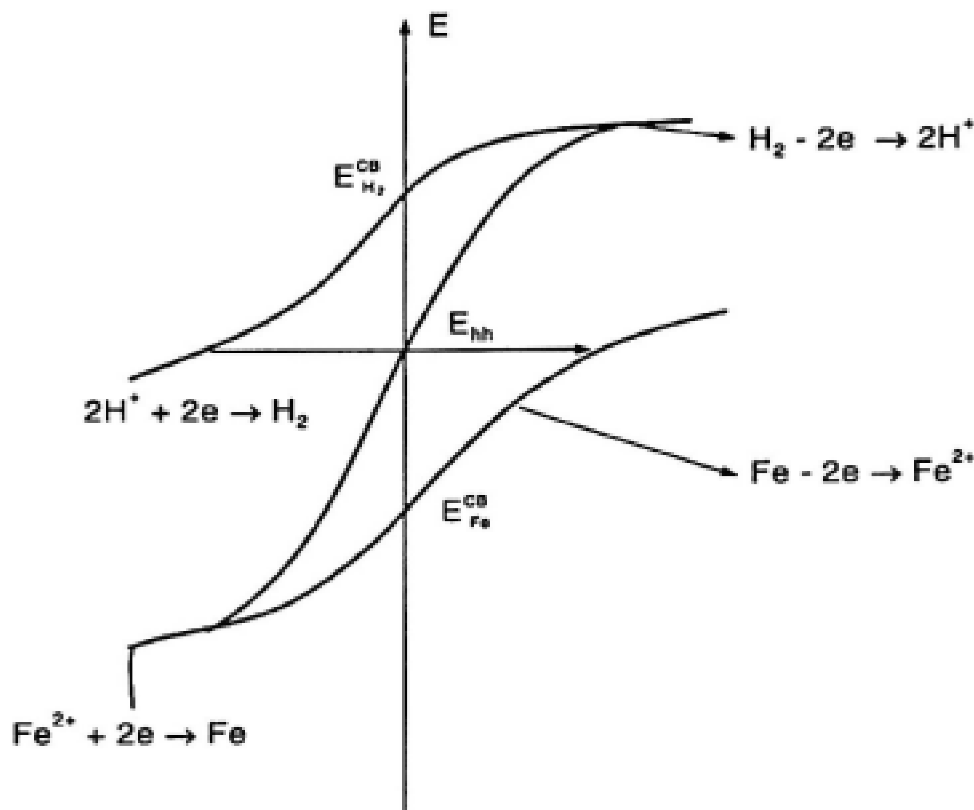
Trong mô hình thực tế các quá trình điện cực khi ăn mòn xảy ra đều xa với điều kiện cân bằng nên:

$$i_{A,Fe} >> i_{C,Fe} \text{ và } i_{C,H_2} >> i_{A,H_2} \qquad (8.29)$$

Từ (8.28) ta có thể viết:

$$i_{A,Fe} = i_{C.H_2} \qquad (8.30)$$

Nghĩa là trên anốt chỉ xảy ra đơn thuần là sự hòa tan sắt và phía ca tốt đơn thuần là thoát hydro. Xây dựng đường cong phân cực $E = f(i)$.



***Hình 8.13** E = f(i) của Fe và hydro*

Khi $i_{C,H_2} = i_{C,Fe}$ ta có điện thế chung gọi là điện thế hỗn hợp E_{hh} có thể xác định bằng thực nghiệm khi dòng điện phân cực bên ngoài $i_n = 0$. Từ đường cong phân cực hình 8.13, ta xác định tốc độ ăn mòn $i_{a.m} = i_C = i_A$.

8.4 PHƯƠNG PHÁP CHỐNG ĂN MÒN

Theo phương trình (8.11)

$$I = \frac{E_C^0 - A_A^0}{R_A + R_C + R}$$

Tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào:

Sự chênh lệch thế giữa E_C^0 và E_A^0:

E_A^0 gần với điện thế cân bằng của kim loại, E_C^0 gần với điện thế cân bằng của chất khử phân cực được xác định theo phương trình (8.18) và (8.22).

R_A, R_C là điện trở phân cực của quá trình phụ thuộc vào anốt và catốt

R- điện trở Ohm.

Về nguyên tắc, muốn cho kim loại khỏi ăn mòn $I \to 0$ thì từ phương trình trên ta cũng thấy rằng: Muốn chống ăn mòn thì có thể dùng nguyên lý nhiệt động:

- Khống chế $\Delta G_T \geq 0$ thì kim loại sẽ không bị oxy hóa.

- Khống chế $(E_C^0 - E_A^0) \leq 0$ thì kim loại sẽ không bị ăn mòn.

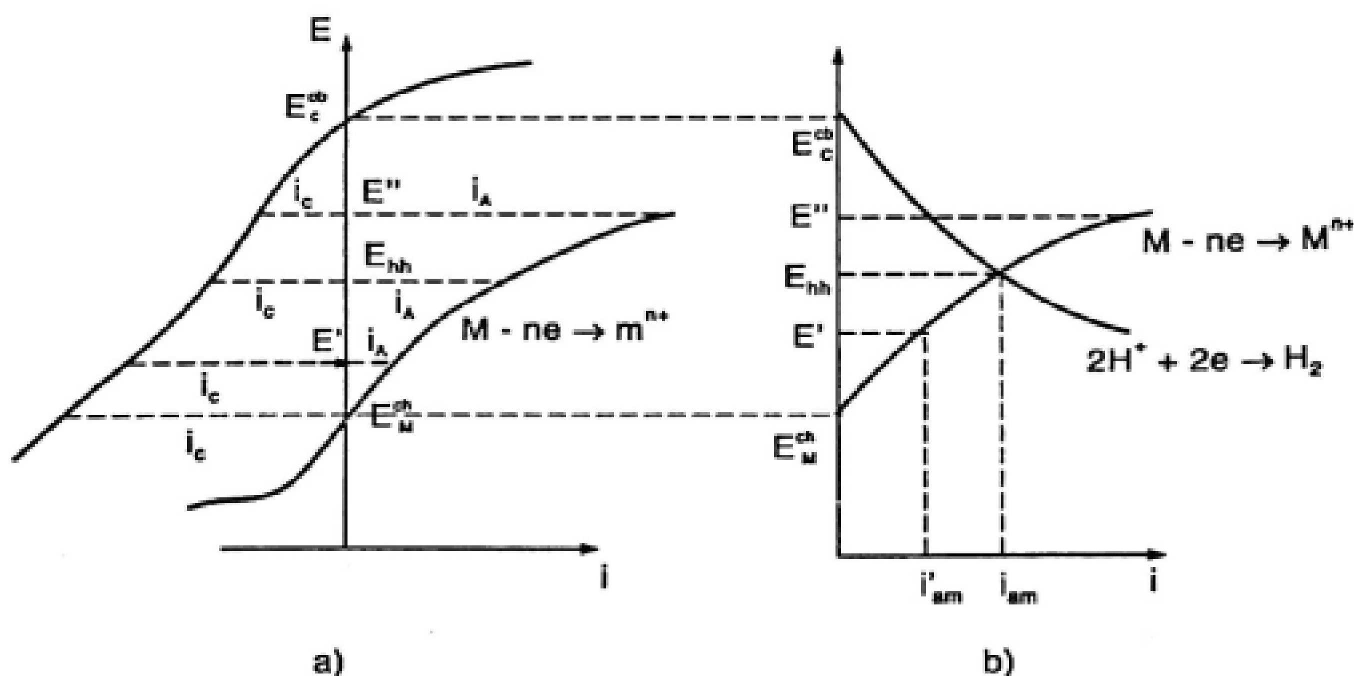
Muốn chống ăn mòn có thể sử dụng nguyên lý động học nghĩa là tăng R_A, R_C hay R.

1- Sử dụng nguyên lý nhiệt động để chống ăn mòn

Trong ăn mòn hóa học đã nêu trên: thường chế tạo các hợp kim bền nhiệt với sự oxy hóa. Những hợp kim bền nhiệt là các hợp kim Fe – Al, Fe – Cr – Ni...

a- Chống ăn mòn bằng cách chuyển điện thế ăn mòn $E_{a.m}$ về phía âm hay dương

Từ biểu đồ điện thế hỗn hợp $E_{h.h}$ hình 8.14 điện thế này tương ứng với điện thế ăn mòn.

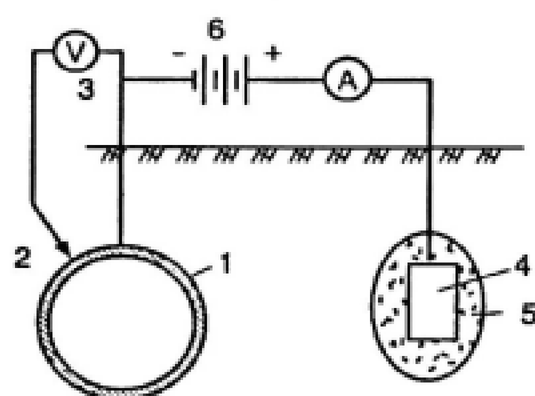


Hình 8.14 *Biểu đồ phân cực ăn mòn*

Từ biểu đồ hình 8.14 ta thấy rằng nếu chuyển điện thế về phía âm: $E' < E_{h.h}$ hay $E' < E_{a.m}$ thì i_A giảm và i_C tăng (dòng điện hòa tan giảm, dòng thoát khí hydro tăng). Khi chuyển điện thế về $E' = E_M^{CB}$ thì dòng $i_a = 0$, kim loại hoàn toàn không ăn mòn.

Muốn chuyển điện thế kim loại cần bảo vệ về phía âm hơn có hai cách:

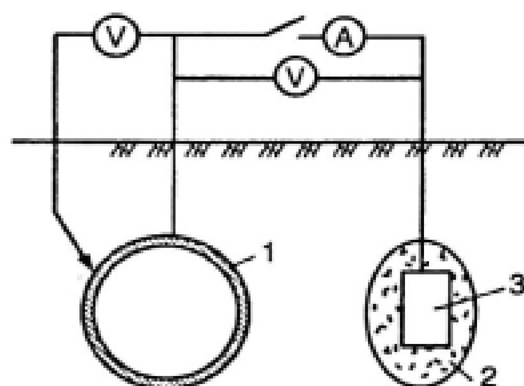
- Nối kim loại cần bảo vệ với cực âm của nguồn điện một chiều bên ngoài. Như vậy, kim loại cần bảo vệ đóng vai trò là catốt và điện cực phụ đóng vai trò là anốt thể hiện ở hình 8.15.



1- ống thép
2- điện cực so sánh $Cu|CuSO_4$
3- thiết bị đo điện thế điện cực
4- anốt không tan
5- chất bọc
6- nguồn điện một chiều và thiết bị đo

Hình 8.15 *Sơ đồ bảo vệ catốt đường ống trong đất*

- Nối kim loại cần bảo vệ với kim loại khác có điện thế âm hơn. Ta gọi phương pháp này là bảo vệ bằng Protector hay anốt hy sinh. Nguyên lý của phương pháp được thể hiện ở hình 8.16.



1- ống thép trong đất
2- chất bọc protector
3- protector
4- dụng cụ đo

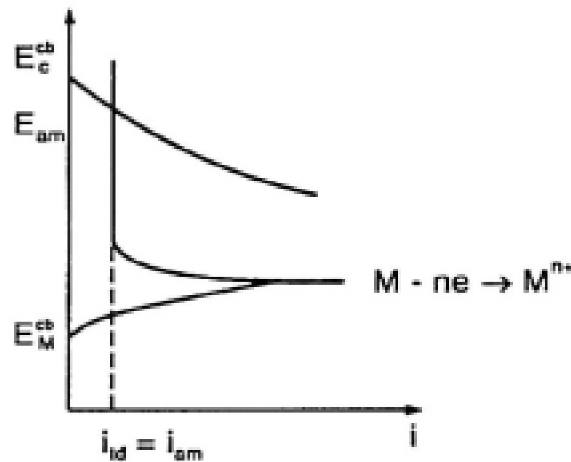
Hình 8.16 *Sơ đồ bảo vệ đường ống trong đất bằng Protector*

Những sơ đồ để minh họa nêu trên chỉ là nguyên tắc. Trong thực tế, công việc tính toán thiết kế để chọn thiết bị phù hợp là công việc phức tạp.

Cũng từ biểu đồ (8.14) nếu chuyển điện thế cân bằng về phía dương hơn thì có thể có hai hiệu ứng:

- Kim loại hòa tan nhanh hơn xem hình 8.14 dòng $i_A > i_C$; $i_A >> i_{a.m}$. Trong quá trình này là hòa tan anốt cho kim loại.
- Kim loại sẽ bị thụ động và dòng điện ăn mòn sẽ giảm $i_{a.m} = i_{td}$

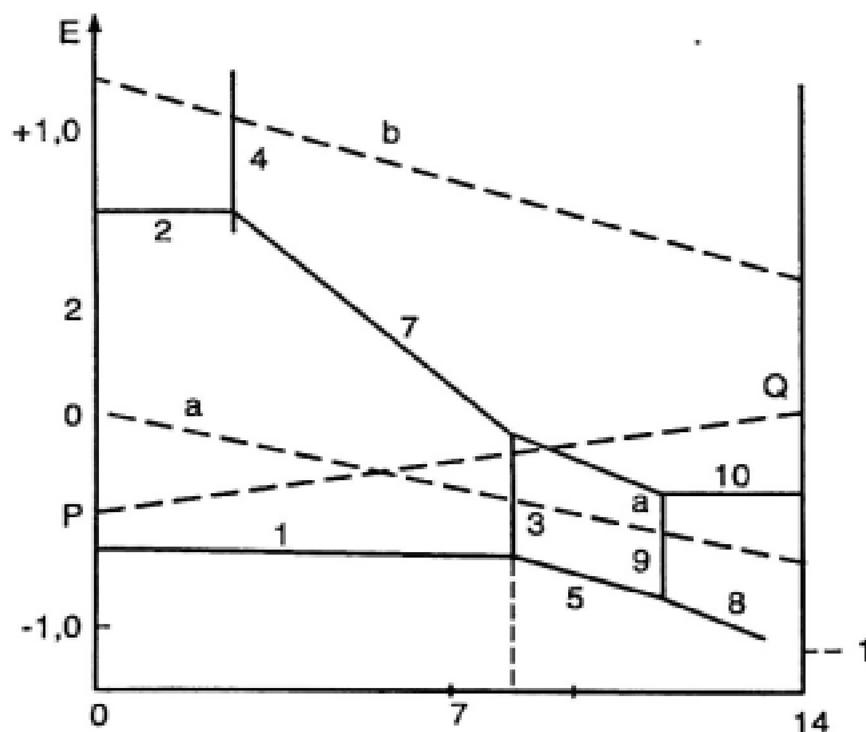
Trong trường hợp này ta gọi là bảo vệ anốt.



Hình 8.17 *Đường cong phân cực khi kim loại bị thụ động*

b- Chống ăn mòn bằng cách thay đổi độ pH của dung dịch

Nghiên cứu biểu đồ E–pH của hệ Fe – H_2O



Hình 8.18 *E – pH của hệ Fe – H_2O*

Như ta đã trình bày ở trên khi chuyển điện thế $E = E_M^{CB}$ thì dòng ăn mòn $i_{a.m} = 0$ nhưng thực tế đường PQ là đường cân bằng khi $I = 0$ ở các pH khác nhau. Nếu điện thế âm hơn PQ thì kim loại bảo vệ catốt, nếu dương hơn PQ thì kim loại là anốt.


Phản ứng $H_2 \Leftrightarrow 2H^+ + 2e$ $E = 0{,}055pH$ (đường a) (8.31)


Phản ứng $2H_2O \Leftrightarrow 2H^+ + 2e$ $E = +1{,}23 - 0{,}59pH$ (đường b) (8.32)


$Fe \Leftrightarrow Fe^{2+} + 2e$ $E = 0{,}62V$ (1)


$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + e$ $E = +0{,}77V$ (2)


$Fe^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 2H^+$ $pH = 9{,}04$ (3)


$Fe^{3+} + 3H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$ $pH = 3{,}62$ (4)


$Fe + 2H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2 + 2H^+ 2e$ $E = -0{,}05 - 0{,}059pH$ (5)


$(FeOH)_2 + OH^- \Leftrightarrow (FeOH)_3 + e$ $E = +0{,}27 - 0{,}059pH$ (6)


$Fe^{2+} + 3H_2O \Leftrightarrow (FeOH)_3 + e$ $E = 1{,}41 - 0{,}177pH$ (7)


$Fe + 2H_2O \Leftrightarrow 3H^+ + 2e$ $E = 0{,}316 - 0{,}089pH$ (8)


$Fe(OH)_2 \Leftrightarrow HFeO_2^- + H^+$ $pH = 12{,}3$ (9)


$HFeO_2^- + H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + e$ $E = -0{,}50V$ (10)

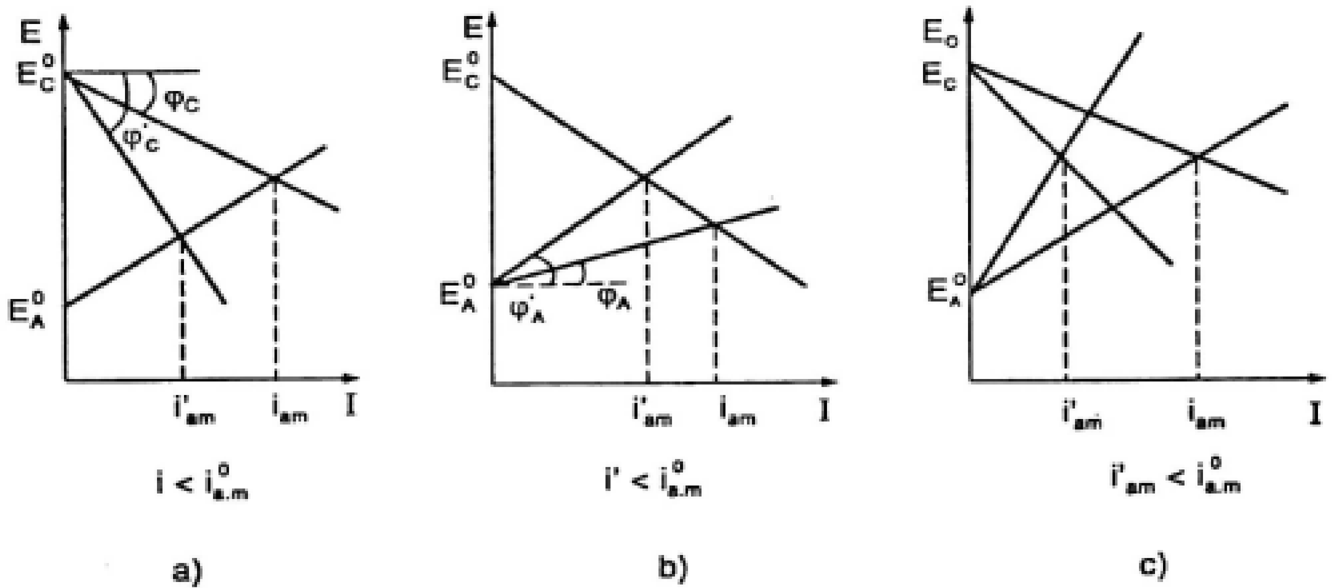
Từ biểu đồ hình 8.18:

Khi pH < 7: môi trường axit mọi bảo vệ ca tốt cho Fe đều thoát khí H_2 và sinh ra độ dòn hydro.

Khi pH = 7 – 14: phân cực catốt điện thế âm hơn so với đường cân bằng song không thoát khí H_2. Trong điều kiện này thỏa mãn hai mục đích là bảo vệ được thép và không dòn hydro. Từ những thí nghiệm khác nhau, nhiều tác giả đề nghị vùng an toàn nhất là vùng có pH = 7 – 12 và có điện thế nằm trong khoảng (–200 đến –500mV) là vùng hiệu quả nhất.

2- Sử dụng nguyên lý động học để chống ăn mòn:

Chống ăn mòn bằng cách tăng điện trở phân cực hay điện trở Ohm. Từ biểu thức ăn mòn: $I = \dfrac{E_C^0 - E_A^0}{R_A + R_C + R}$ khi tăng R_A, R_C và R thì I giảm. Quan điểm này được minh họa theo biểu đồ hình 8.19.



Hình 8.19 Tác dụng của chất ức chế

Từ hình 8.19 ta thấy rằng, khi tăng độ phân cực catốt, anốt hay hỗn hợp thì tốc độ ăn mòn sẽ giảm.

Để thực hiện điều này, người ta cho các chất ức chế (*inhibitors*) vào môi trường. Chất ức chế có thể là các hợp chất vô cơ, hữu cơ, có thể ở dạng dung dịch hay dạng hơi.

Tác dụng của chất ức chế là khi cho một lượng khá nhỏ thì tốc độ ăn mòn giảm khá lớn. Chất ức chế có thể là tác dụng lên anốt, catốt hay hỗn hợp. Người ta xác định hệ số Z% là hệ số hiệu quả tác dụng bảo vệ. Có thể xác định theo công thức:

$$Z\% = \frac{k_0 - k_1}{k_0}.100 \tag{8.33}$$

hay

$$Z\% = \frac{i^0_{a.m} - i_{a.m}}{i^0_{a.m}}.100 \tag{8.34}$$

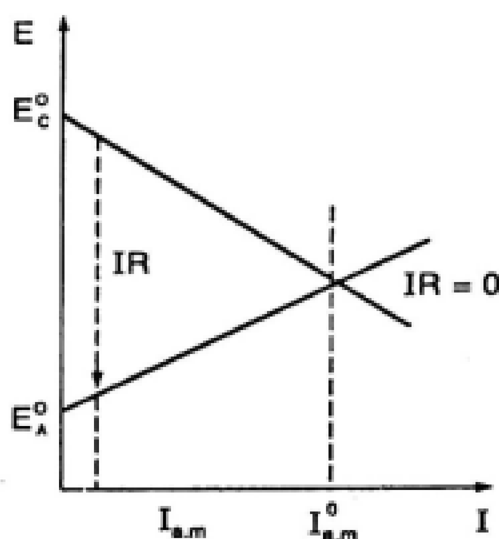
k_0, k_1 - tốc độ ăn mòn khi chưa có và khi có chất ức chế $[g.\frac{m^2}{h}]$

$i^0_{a.m}, i_{a.m}$ - dòng điện ăn mòn khi chưa có và khi có chất ức chế $[\frac{A}{m^2}]$

Khi Z% - 100% thì kim loại hoàn toàn bảo vệ.

Các hình thức nâng cao điện trở *R* cũng là giảm tốc độ ăn mòn. Từ phương trình (8.11), nếu *R* tăng lên rất lớn nghĩa là anốt và catốt

cách xa nhau hay khoảng cách là vô cùng ∞, biểu đồ phân cực ăn mòn được thể hiện trên hình 8.20.



Hình 8.20 *Biểu đồ phân cực ăn mòn khi điện trở lớn.* $I_{a.m} < I_{a.m}^0$

Để thực hiện điều này phải có các điều kiện sau:

- Lớp chất điện giải trên mặt kim loại rất mỏng hay hoàn toàn không có màng nước trên bề mặt kim loại như ăn mòn kim loại trong khí khô thì tốc độ ăn mòn rất nhỏ.
- Kim loại được phủ một lớp dầu mỡ, lớp sơn, hay một lớp oxyt không dẫn điện thì có thể xem như điện trở R tăng vô cùng và dòng điện ăn mòn sẽ giảm.
- Nếu tiếp xúc theo mô hình: $M|OX|E$ (dung dịch) tốc độ ăn mòn phụ thuộc cấu trúc OX và tính chất của chất dung dịch E.
- Nếu OX tác dụng với môi trường E. Ví dụ: $Ni|NiO|axit$. Khi phản ứng giữa NiO và axit:



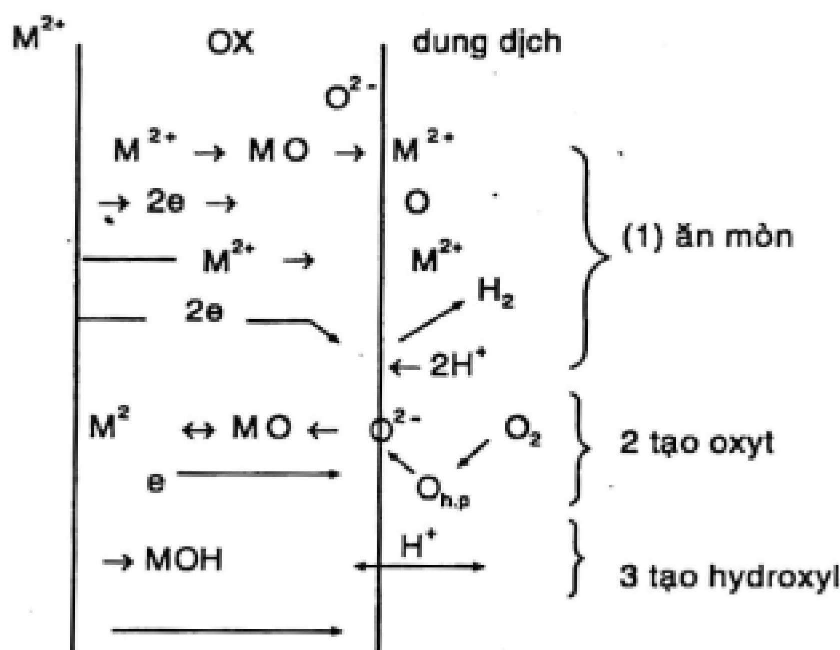
$$NiO + 2H^+ = Ni^{2+} + H_2O \qquad (8.35)$$

- Nếu OX dẫn ion và điện tử thì có thể xảy ra phản ứng:



$$Ni^{2+} + 2e + 2H^+ = H_2 + Ni^{2+} \qquad (8.36)$$

Hai phản ứng (8.35) và (8.36) có thể xảy ra đồng thời tùy thuộc vào tính chất và cấu trúc của NiO, tính chất môi trường được thể hiện trên mô hình hình 8.21.



Hình 8.21 *Ăn mòn Ni khi tồn tại lớp oxyt NiO*

Trường hợp 1: kim loại bị ăn mòn, ion kim loại chuyển ra dung dịch: quá trình khử phân cực hỗn hợp O_2 và ion H^+. Đây là quá trình vừa tạo oxyt và hòa tan oxyt.

Trường hợp xảy ra sự phân cực hydro: ion và điện tử có thể chuyển qua màng oxyt. Trường hợp này mạch tiếp xúc $M|OX|E$.

$$E_{SDD} = \Delta\varphi_{M}^{OX} + \Delta\varphi_{OX}^{E} \qquad (8.37)$$

E_{SDD} - sức điện động của hệ thống

$\Delta\varphi$ - bước nhảy thế Galvanie.

Thường E_{SDD} rất nhỏ nên phản ứng xảy ra rất chậm, tốc độ ăn mòn không lớn.

Trường hợp 2: Cũng giống như kim loại tiếp xúc với khí O_2. Quá trình phản ứng hình thành màng oxyt.

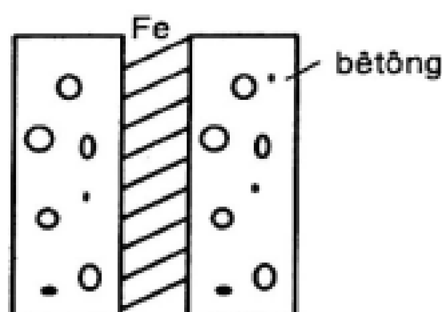
Trường hợp 3: Tạo thành các hợp chất kiểu MOH phù hợp với một số kim loại quý hiếm như Au.



$$AuO + H + e \Leftrightarrow AuOH \qquad (8.38)$$

8.5 ĂN MÒN CỦA BÊTÔNG CỐT THÉP

8.5.1 Ăn mòn của bêtông



Hình 8.22 *Cấu trúc của bêtông cốt thép*

Trong các công trình xây dựng thường sử dụng bêtông - cốt thép. Khối bêtông rắn bao bọc cốt thép bên trong để chịu lực. Nếu cốt thép bị ăn mòn thì khả năng chịu lực kém dẫn đến sự phá hủy công trình.

Cốt thép thường được bao bọc bởi khối bêtông bên ngoài làm việc trong môi trường khí, môi trường dung dịch thời gian lâu độ bền cơ học sẽ giảm. Sự giảm độ bền làm giảm tuổi thọ của công trình. Độ bền hóa của bêtông: bên ngoài rất quan trọng vì chịu lực và liên kết với thép, bên trong cũng có tác dụng bảo vệ cho cốt thép khỏi ăn mòn trong thời gian tồn tại của công trình.

Thành phần của bêtông: đá, cát và chất kết dính - ximăng pooclăng.

Khối bêtông được đóng rắn trong quá trình thi công và luôn luôn có chứa những mao quản rất nhỏ. Chất lượng của bêtông có liên quan chặt chẽ đến khe hở vết nứt lỗ xốp và mao quản. Nếu chất lượng bêtông không tốt thường nước thấm qua các khe hở hay lỗ xốp lâu ngày sẽ phá hủy công trình.

Nếu bêtông không có lỗ xốp, dung dịch không thấm qua được thì cốt thép sẽ bền. Nếu bêtông có chứa nhiều lỗ xốp: dung dịch và không khí thấm qua được thì sẽ gây rỉ sắt. Rỉ sắt bám ở bề mặt tiếp xúc giữa bêtông tăng ứng suất cục bộ dẫn đến sự nứt nẻ của khối bêtông và liên kết giữa cốt thép và bêtông kém đi.

Bêtông là phần tiếp xúc với môi trường khí hay dung dịch. Vậy bêtông sẽ ăn mòn do phản ứng hóa học giữa các thành phần của bêtông và môi trường.

Thành phần của bêtông:

Ximăng pooclăng có thành phần khoáng:

Alit: $3CaO.SiO_2$ (C_3S)

Belit: $2CaO.SiO_2$ (C_2S)

Aluminosilicat: $3CaO.Al_2O_3$ (C_3A)

Alumnoferit: $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ (C_4AF)

Quá trình ăn mòn khi các khoáng trên tham gia phản ứng hóa học với môi trường làm việc.

1- Môi trường khí

Trong không khí có chứa các khí khác nhau như: H_2S, HF, Cl_2, SO_2...

Các khí tác dụng mạnh lên khối bêtông khi nhiệt độ cao hay trong không khí ẩm có nước hấp phụ lên bề mặt bêtông:



$$SiO_2 + 4HF = SiF_4 + H_2O \quad (8.39)$$



$$Ca(OH)_2 + 2HF = CaF_2 + 2H_2O \quad (8.40)$$

Khi có màng ẩm:



$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO \quad (8.41)$$

Các axit HCl và HClO tác dụng lên chất CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3 và phá hủy các khoáng của ximăng pooclăng.



$$SO_2 \rightarrow SO_3 \xrightarrow{H_2O} H_2SO_4$$

H_2SO_4 phá hủy các khoáng chứa CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3...

Khi bêtông tiếp xúc với các axit sẽ hình thành các muối ở dạng tan và trôi đi theo dòng nước hình thành khối bêtông sần sùi và nếu thời gian tiếp xúc kéo dài sẽ dẫn đến phá vỡ khối bêtông do tác dụng vừa ăn mòn, vừa lực cơ học.

2- Môi trường dung dịch

Nếu dung dịch axit hay kiềm khối bêtông đều phá hủy.

Môi trường axit: Axit đều tác dụng với hầu hết các khoáng của bêtông pooclăng. Ví dụ, tất cả các axit đều phản ứng với $Ca(OH)_2$.



$$2H^+ + Ca(OH)_2 = Ca^{2+} + 2H_2O \quad (8.42)$$

Các axit tác dụng với các khoáng: trước tiên các khoáng của ximăng pooclăng hydrat hóa khi tiếp xúc với dung dịch nước:


$$3CaO.SiO_2 + nH_2O = 3Ca(OH)_2 + SiO_2(n - 3)H_2O$$


$$2CaO.SiO_2 + nH_2O = 3Ca(OH)_2 + SiO_2(n - 2)H_2O$$


$$3CaO.Al_2O_3 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2 + 2Al(OH)_3 + 2Al(OH)_3$$


$$4CaO.Al_2O_3 + 3H_2O = 3Ca.Al_2O_3.6H_2O + Ca(OH)_2 + \rho H_2O.$$

Khi các khoáng bị hydrat hóa thì rất dễ phản ứng với dung dịch chứa axit và tạo thành các muối tan.

Môi trường kiềm có khả năng có các phản ứng sau:


$$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O \quad (8.43)$$

Na_2SiO_3 dễ tan trong nước


$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O \quad (8.44)$$

Nếu môi trường kiềm yếu có thể hình thành các sản phẩm khoáng khác nhau dẫn đến sự trương nở thể tích của bêtông và gây nứt nẻ.

Ví dụ:


$$12(2CaO+SiO_2.2H_2O)+2KOH+H_2O \rightarrow K_2O.23CaO.12SiO_2.nH_2O+Ca(OH)_2$$


$$3CaO.Al_2O_3.6H_2O+2NaOH+mH_2O \rightarrow Na_2O.8CaO.Al_2O_3.mH_2O+Ca(OH)_2$$

Môi trường muối:

Muối sulfat: Nếu trong dung dịch có chứa các anion SO_4^{2-} khi kết hợp với Ca^{2+} hình thành $CaSO_4.nH_2O$ có sự tăng thể tích cục bộ trong bêtông và gây sự nứt nẻ.


$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O = CaSO_4.H_2O$$


$$3CaSO_4 + 3CaO.Al_2O_3 + 3H_2O \rightarrow CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.3H_2O \quad (8.4$$

Khoáng này kết tinh với một lượng lớn nước làm cho thể tí tăng lên tạo nên ứng suất bên trong của khối bêtông.

Nếu trong dung dịch có chứa muối NaCl đồng thời có chứa các anion Mg^{2+}, Ca^{2+} thì sẽ hình thành các dạng $Mg(OH)_2$, $CaCl_2$. $CaCl_2$ kết hợp với khoáng C_3A hình thành sản phẩm có thể gây ứng suất nội phá vỡ cấu trúc bêtông.



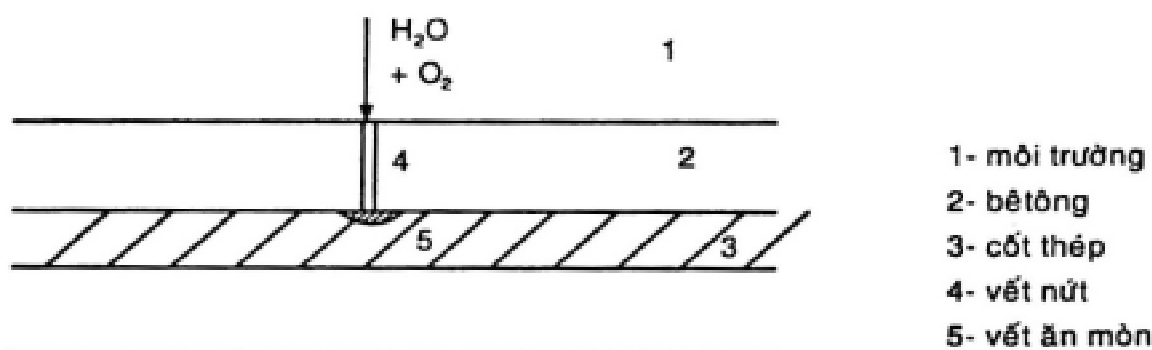
$$CaCl_2 + 3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.8H_2O + 4H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O \quad (8.46)$$

Mặt khác, ion Cl^- sẽ khuếch tán vào bên trong tiếp cận với cốt thép sẽ gây ăn mòn mạnh cho cốt thép.

8.5.2 Ăn mòn cốt thép

1- Nếu bêtông có vết nứt

Trong môi trường không khí ẩm nước sẽ hấp phụ trong các vết nứt và khi tiếp cận với cốt thép sẽ gây ăn mòn thép dưới đáy các vết nứt đó. Thông thường, ăn mòn ở dạng này do khử phân cực oxy và thép sẽ bị ăn mòn dưới đáy của vết nứt.

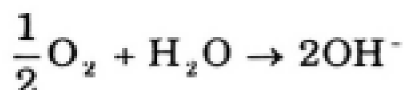


Hình 8.23 *Ăn mòn cốt thép khi bêtông bị nứt*

Các chế độ ăn mòn:



$$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2-}$$



$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2OH^-$$



$$Fe^{2-} + 2OH^- = Fe(OH)_2$$



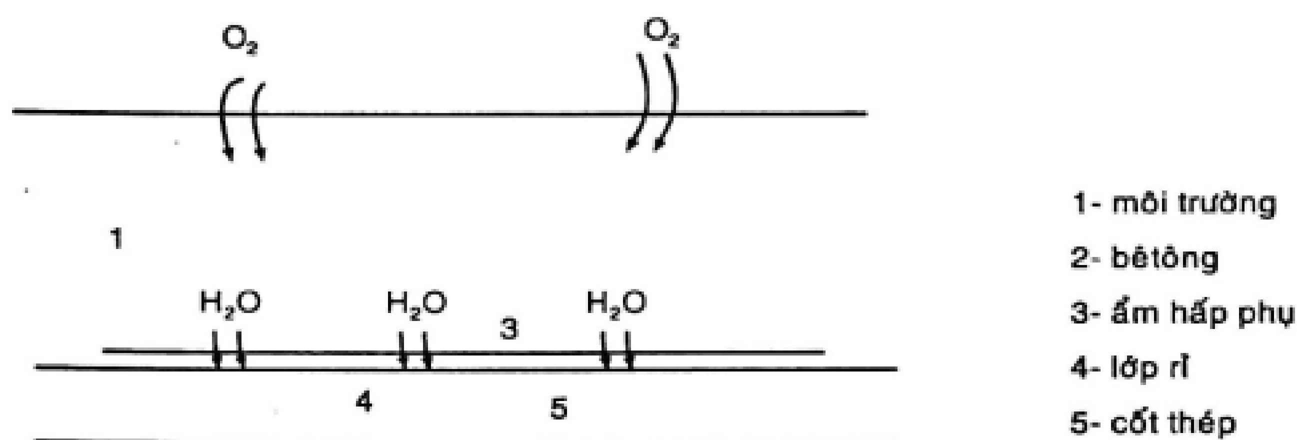
$$2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2Fe(OH)_3 \quad (8.48)$$

Trên bề mặt sắt ở đáy vết nứt hình thành rỉ sắt, thành phần hóa của rỉ sắt là $xFeO.yFe_2O_3.zH_2O$. Nếu bêtông bị nứt sẽ có hiện tượng sau:

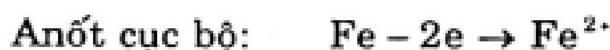
Tiếp xúc với khí ẩm hay trong nước mưa thì các vết nứt sẽ khuếch đại các sản phẩm xốp sẽ lấp đầy vết nứt cùng với các rỉ sắt. Các sản phẩm này không ngăn cản được sự khuếch tán oxy và hấp phụ hơi ẩm; do đó, dưới tác dụng của ứng suất kéo và quá trình ăn mòn, vết nứt của cốt thép xuất hiện và phát triển theo thời gian làm việc và dẫn đến nguy hiểm.

2- Ăn mòn cốt thép khi bêtông không có vết nứt

Thông thường bêtông cốt thép gia công tốt sẽ không có vết nứt lớn mà chứa các lỗ xốp nhỏ trong đó chứa không khí hoặc hơi ẩm. Khi bêtông đóng rắn hoàn toàn, nước tự do không còn mà còn lại nước hydrat hóa, điện trở của khối bêtông rất lớn nếu đo trong môi trường không khí bình thường. Nhưng trong điều kiện không khí ẩm hay ngâm trong dung dịch thì điện trở của khối bêtông giảm. Điều đó chứng tỏ dung dịch đã khuếch tán vào khối bêtông đó. Do đó, khối cốt thép bị ăn mòn điện hóa xảy ra với chất khử phân cực là oxy theo cơ chế sau:



***Hình 8.24** Ăn mòn cốt thép khi bêtông không có vết nứt*



Anốt cục bộ: $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$



Catốt cục bộ: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow 2OH^-$

Hình thành rỉ sắt:



$mFe(OH)_2.nFe(OH)_3\,qH_2O$



hay: $xFeO_2.yFe_2O_3.zH_2O$ (8.49)

Rỉ sắt này phân bố khắp bề mặt cốt thép chỗ tiếp xúc với bêtông. Nếu làm việc càng lâu, rỉ sắt càng dày và sự liên kết giữa bêtông và cốt thép giảm đi và nếu rỉ quá nhiều sẽ gây nứt nẻ khối bêtông.

Tóm lại: Cốt thép của bêtông bị ăn mòn trong điều kiện không khí ẩm hay trong dung dịch. Tốc độ ăn mòn phụ thuộc vào chất lượng bêtông, điều kiện bảo dưỡng và cách phòng chống.

8.5.3 Chống ăn mòn bêtông cốt thép

Nếu bêtông tốt rắn chắc đặc sít, gia công kỹ thuật (tỷ lệ sỏi - cát, xi măng... hợp lý), vật liệu đạt yêu cầu (sỏi, cát, ximăng) đúng tiêu chuẩn, phương pháp bảo dưỡng tốt thì khối bêtông đạt chất lượng không những về độ bền cơ học mà còn tác dụng bảo vệ cho cốt thép bên trong.

Để chống ăn mòn cho bêtông cốt thép, có thể thực hiện các biện pháp sau:

Tăng cường chống thấm cho khối bêtông:

- Phụ gia chống thấm, nghĩa là cho các chất phụ gia vô cơ hay hữu cơ để bịt hoàn toàn các lỗ xốp để nước và khí không thấm qua được.
- Thực hiện các lỗ phủ trên bề mặt bêtông. Có thể carbonat hóa bề mặt các lớp phủ silicat, các loại sơn vô cơ.

Xử lý môi trường làm việc của bêtông cốt thép

- Tránh các loại khí ăn mòn mạnh đối với bêtông như: SO_2, Cl_2, HCl, hơi muối.
- Bề mặt bêtông phải sạch, không cho đọng nước

Có thể sử dụng phương pháp bảo vệ điện hóa (bảo vệ catốt) cho bêtông cốt thép. Phương pháp khó thực hiện và hiệu quả kinh tế không cao.

BÀI TẬP: ĐỘ BỀN HÓA CỦA VẬT LIỆU

1. Khi kim loại tiếp xúc với oxy của không khí theo phản ứng



$$mM + \frac{mn}{4}O_2 = M_mO_{\frac{mn}{2}} \quad (8.50)$$

- Muốn biết khả năng oxy của kim loại, người ta so sánh $(P_{O_2})_{cb}, P_{O_2}$ áp suất riêng phần của oxy trong điều kiện cân bằng và khác cân bằng.

$(P_{O_2})_{cb} > P_{O_2}$ - kim loại bị oxy hóa

$(P_{O_2})_{cb} < P_{O_2}$ - kim loại bị oxy hóa

- Khả năng bảo vệ của màng oxyt:

$$\frac{V_{ox}}{V_M} = \frac{M.d}{n.D.A} \quad (8.51)$$

V_{OX} - thể tích oxyt; V_V - thể tích kim loại; M- khối lượng mol của oxyt; A - khối lượng mol của kim loại; d,D - khối lượng riêng của kim loại và oxyt; n - số nguyên tử kim loại trong phân tử oxyt

- Màng oxy phát triển theo quy luật tuyến tính hay parabol:

$$y = k\tau \quad (8.52)$$

$$y^2 = k\tau \quad (8.53)$$

k - hệ số tỷ lệ; y - chiều dài khối lượng ăn mòn; τ - thời gian.

2. Khi kim loại tiếp xúc với dung dịch sẽ bị ăn mòn điện hóa

- Khử phân cực hydro:



$M - ne \rightarrow M^{n+}$: Phản ứng hòa tan $\overline{i_A}$



$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$: Phản ứng catốt $\overline{i_C}$

$$\overline{i_A} = \overline{i_C} \quad (8.54)$$

- Khử phân cực oxy



$M - ne \rightarrow M^{n+}$: Phản ứng anốt $\overline{i_A}$



$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$: Phản ứng catốt $\overline{i_C}$

Khi $\overline{i_C} = i_0 = -4FD_{O_2}\dfrac{C^0_{O_2} - C^{\cdot}_{O_2}}{\delta}$ (8.55)

D_{O_2} - hệ số khuếch tán oxy

$C^0_{O_2}$ và $C^{\cdot}_{O_2}$ nồng độ oxy ở dung dịch và sát bề mặt điện cực

δ - chiều dày lớp khuếch tán

BÀI TẬP

8.1 Xác định tỷ số thể tích V_{OX}/V_M cho hệ Ca/CaO và Ni/NiO. Màng oxyt có khả năng bảo vệ hay không?

Cho $r_{Ca^{2+}} = 1{,}06\,\mathring{A}$, $r_{Ca} = 1{,}969\,\mathring{A}$, $r_{O^{2-}} = 1{,}32\,\mathring{A}$,

$r_{Ni^{2+}} = 0{,}78\,\mathring{A}$, $r_{Ni} = 1{,}245\,\mathring{A}$

Giải: Xác định hằng số mạng a của Ca, Ni, CaO, NiO (xem bài tập chương 2)

$a_{Ca} = 5{,}58\,\mathring{A}$, $a_{Ni} = 5{,}53\,\mathring{A}$, $a_{CaO} = 4{,}76\,\mathring{A}$, $a_{NiO} = 4{,}2\,\mathring{A}$

$\dfrac{V_{OX}}{V_M} = \dfrac{V_{CaO}}{V_{Ca}} = \dfrac{(4{,}76)^3}{(5{,}58)^3} = 0{,}61 < 1$: màng CaO không có khả năng bảo vệ

$\dfrac{V_{OX}}{V_M} = \dfrac{V_{NiO}}{V_{Ni}} = \dfrac{(4{,}2)^3}{(3{,}53)^3} = 1{,}684 > 1$: màng NiO có khả năng bảo vệ.

8.2 Như bài (8.1) nếu biết

$d_{ca} = 1{,}35\ g/cm^3$, $d_{Ni} = 8{,}9\,g/cm^3$

$D_{CaO} = 3{,}45\,g/cm^3$, $D_{NiO} = 6{,}64\,g/cm^3$

Sử dụng công thức (8.51)

CaO $\dfrac{V_{OX}}{V_M} = \dfrac{M.d}{n.D.A} = \dfrac{56.1{,}55}{1.3{,}45.40} = 0{,}628 < 1$

NiO $\dfrac{V_{OX}}{V_M} = \dfrac{74{,}71.8{,}9}{1.6{,}64.58{,}71} = 1{,}70 > 1$

8.3 Kim loại tác dụng với oxyt tạo thành oxyt M_2O (1), MO (2), MO_2 (3)

Các số liệu tra được theo bảng sau:

Kim loại	Oxyt	Hằng số mạng a Å (oxyt)	Khối lượng riêng kim loại g/cm^3	Khối lượng phân tử kim loại g/mol
Ca	CaO	4,8015	1,55	40
Cu	Cu_2O	5,2742	8,90	63,54
Ni	NiO	4,176	8,90	58,71
Fe	Fe	4,307	7,8	53,84
Zr	ZrO_2	5,130	6,9	91,22
Mg	MgO	4,21	1,74	24,31
Mf	M_fO_2	4,98	11,40	178,5

a) Từ bảng trên tính V_{OX} / V_M cho ba nhóm (1), (2), (3).

b) Khi biến tính các oxyt trên có công thức sau:



$$Ca_{(1+x)}O,\ Mg_{(1+x)}O,\ Ni_{(1-x)}O,\ Fe_{(1-x)}O,\ ZrO_{(2-x)}$$

Hãy so sánh tốc độ oxy hóa của các kim loại trên khi $x = 0$ và $1 >> x > 0$ màng oxyt phát triển về phía nào? Cơ chế khuếch tán?

Giải: a) Như bài (8.1) và (8.2), tìm $D_{(1)}$, $D_{(2)}$, $D_{(3)}$. Xem bài tập chương 2 tính V_{OX} / V_M

b) Khi $x = 0$ như câu a). Khi $1 >> x > 0$ thì khuếch tán

(1) Khuếch tán ion và điện tử theo cơ chế giữa nút mạng.

(2) Khuếch tán ion qua nút trống trong kim loại, điện tử qua nút mạng

(3) Khuếch tán ion O^{2-} qua nút trống oxy

8.4 Khi oxy hóa Ni tạo thành NiO. Nếu 1μn bị oxy hóa tạo thành NiO theo phương [100] NiO cũng theo phương [100].

Chiều dày màng oxyt so với kim loại tăng hay giảm?

Giải: Ni - cấu trúc diện tâm có bốn nguyên tử Ni trong ô.

NiO - cấu trúc như diện tâm có bốn phân tử NiO trong ô. Chỉ so sánh a_{Ni} và a_{NiO}.

Theo bài (8.1) $a_{Ni} = 3{,}53\,\mathring{A}$, $a_{NiO} = 4{,}20\,\mathring{A}$. Nếu $1\mu m$ Ni bị oxy hóa sẽ tạo thành

$$\delta = \frac{1}{3{,}53}.4{,}2 = 1{,}2\,\mu m$$

8.5 a) Cho một mẫu kẽm vào dung dịch HCl có hiện tượng gì xảy ra? Viết phương trình anốt, catốt.

b) Nếu sau một giờ thu được $500ml$ H_2 ở điều kiện tiêu chuẩn. Xác định tốc độ ăn mòn $\mu m/h$ khi diện tích làm việc của mẫu là $1dm^2$. Cho $M_{zn} = 65{,}37$, $d_{zn} = 7{,}14$.

Giải: a) $Zn - 2e \rightarrow Zn^{2+}$ phản ứng anốt $\vec{i_A}$

$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ phản ứng catốt $\vec{i_C}$

b) $$\frac{0{,}5l}{22{,}4/mol} = 0{,}0223\,mol\,H_2$$

$1mol$ H_2 thoát ra ứng với một mol kẽm hòa tan.

Khối lượng kẽm hòa tan:

$$65{,}37\,g/mol \times 0{,}0223\,mol = 1{,}459\,g$$

Chiều dày kẽm bị ăn mòn:

$$\delta = \frac{1{,}459g}{7{,}14g/cm^3}/100cm^2 = 0{,}204.10^{-2}\,cm$$

Tốc độ ăn mòn:

$$\frac{\delta}{t} = \frac{0{,}204.10^{-2}.10^4\,\mu m}{1h} = 2{,}04\frac{\mu m}{h}$$

8.6 Sắt hòa tan trong axit theo phản ứng:


$$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+} \text{ (anốt)}$$


$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \text{ (catốt)}$$

Sau $100h$ sắt bị ăn mòn đi $3cm$ (ăn mòn đều). Xác định mật độ dòng ăn mòn trung bình $\vec{i_A}$? Cho $d_{Fe} = 7{,}86g/cm^3$; $A = 55{,}85$.

Giải: Khối lượng sắt hòa tan:

$$G_T = \delta.s.d[cm.cm^2 \frac{g}{cm^3}] = [g]$$

Đương lượng điện hóa của sắt:

$$q = \frac{M}{z.F} = \frac{55,85}{2.26,8} = 1,042\frac{g}{A.h}$$

Khối lượng sắt hòa tan:

$$G_2 = q.I.\tau = 1,042g / A.h.IA.100h = [g]$$

$$G_2 = G_T = 1,042.i.s.100 = \delta.s.d$$

$$i = \frac{\delta.d}{1,042.100} = \frac{0,3.7,86}{1,04.100} = 0,0226\frac{A}{cm^2}$$

8.7 Sắt ăn mòn trong axit với mật độ dòng ăn mòn $i_a = 20A/m^2$. Diện tích làm việc là $1dm^2$.

a) Xác định tổn thất khối lượng sau $100h$ làm việc.

b) Nếu sau $100h$ làm việc thép mòn đi $0,5mm$ thì mật độ dòng ăn mòn là bao nhiêu?

Giải:

a) $i = \frac{I}{s} \rightarrow I = is = 0,2A$

$$G = I.q.\tau = 0,2A.1,04g / Ah.100h = 22,8g$$

b) $G = \delta.s = 0,05mm.100cm^2.7,87g / cm^3 = 39,35g$

$$I = \frac{G}{q.\tau} = \frac{39,35g}{1,04g / Ah.100h} = 0,376A$$

$$i = \frac{I}{s} = \frac{0,378A}{100} = 0,378.10^{-2}\frac{A}{cm^2}$$

8.8 Ăn mòn với sự khử phân cực oxy: dòng ăn mòn i_a bằng dòng khuếch tán tới hạn của oxy, $i_C = i_L$.

a) Xác định nồng độ O_2 có trong dung dịch khi biết $i_L = 3{,}6 A/m^2$, hệ số khuếch tán $D_{O_2} = 10^{-9} m^2/s$, chiều dày lớp khuếch tán $\delta = 2{,}1.10^{-5} m$.

b) Muốn giảm tốc độ ăn mòn xuống 10 lần, có thể dùng biện pháp gì?

Giải:

a) $i_{C,O_2} = i_L = -4FD_{O_2}.\dfrac{C^0_{O_2}}{\delta}$

$$C^0_{O_2} = \frac{i_L.\delta}{4F.D_{O_2}} \text{ Đơn vị: } \frac{A}{m^2}.m/4.\frac{A.s}{kmole}.\frac{m^2}{s} = \frac{kmole}{m^3} = \frac{mole}{l}$$

$$C^0_{O_2} = \frac{3{,}6.2{,}1.10^{-5}}{4.965000.10^3.10^{-9}} = 2.10^{-4}\frac{kmole}{m^3}$$

b) Muốn giảm tốc độ ăn mòn xuống 10 lần:

$$i_a = i_{C,O_2} = i_L = -4FD.\frac{C^0_{O_2}}{\delta}$$

i_a giảm 10 lần thì nồng độ $C^0_{O_2}$ giảm 10 lần, nghĩa là:

$$C^0_{O_2} = 2.10^{-5}\frac{mole}{l}$$

Chương 9

ỨNG DỤNG VẬT LIỆU

9.1 MỞ ĐẦU

Như đã trình bày ở phần mở đầu của quyển sách, cấu trúc, tính chất vật liệu luôn luôn liên quan chặt chẽ với nhau. Nhưng mục đích cuối cùng là sử dụng vật liệu vào các lĩnh vực mới của khoa học kỹ thuật. Chương này không nhằm mục đích liệt kê những ứng dụng của vật liệu mà nêu mối quan hệ giữa cấu trúc, tính chất, ứng dụng và xem như những minh họa cho cuốn sách này.

9.2 VẬT LIỆU CÓ THÀNH PHẦN VÔ CƠ

9.2.1 Các vật liệu sử dụng cho màng phân riêng

Phân riêng là sự tách các thành phần từ một hỗn hợp. Như vậy có thể phân riêng:

$$R - L,\ K - L,\ L_1 - L_2,\ R_1 - R_2,\ K_1 - K_2, ...$$

trong đó: R- thể rắn; K- thể khí; L- thể lỏng.

Để phân riêng hỗn hợp thành các thành phần riêng biệt, người ta có thể dùng các phương pháp khác nhau dựa trên các nguyên tắc: cơ học, lý học, hóa học để phân riêng. Ở đây trình bày sự phân riêng dựa trên cơ sở sự khuếch tán các khí qua màng. Như phần tính dẫn điện của vật liệu vô cơ chương 4 đã nêu rõ: vật liệu vô cơ có nhiều hình thức dẫn, trong điều kiện nhất định nào đó, vật liệu vô cơ chỉ dẫn ion đơn thuần (xem chất điện giải rắn). Dưới tác dụng của điện trường thì có sự chuyển dịch ion về các cực. Nếu cho một điện lượng đi qua thì tổng số vận chuyển cation và anion là $(t_+ + t_-) = 1$, trong đó t_+, t_- là số vận chuyển cation và anion.

Nếu $t_+ >> t_-$ thì chỉ dẫn đơn thuần cation

hay $t_- >> t_+$ thì chỉ dẫn đơn thuần anion.

Như vậy, sự khuếch tán ion qua màng có tính chất chọn lọc phụ thuộc vào cấu trúc của màng, thành phần hỗn hợp khí. Ví dụ, phân riêng hỗn hợp khí $N_2 + O_2$; để tách hai khí này có thể sử dụng phương pháp màng chọn lọc hoặc là màng chỉ dẫn nitơ hoặc là màng chỉ dẫn oxy. Nếu màng chỉ dẫn oxy thì thành phần hóa của màng là các oxyt và biến tính thành chất điện giải rắn dẫn oxy. Động lực cho quá trình vận chuyển là hiệu số điện thế hoặc áp suất.

Vật liệu dẫn oxy có cấu trúc kiểu CaF_2 là ZrO_2, HfO_2... (xem phần cấu trúc chương 2).

Khi có phụ gia oxyt có hóa trị thấp hơn sẽ xuất hiện nút trống oxy theo công thức:

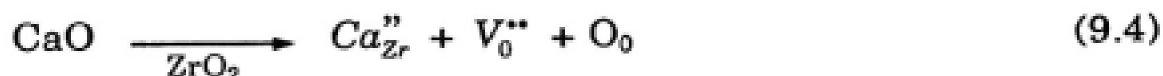
$$(ZrO_2)_{1-x-y}(CeO_2)_x(CaO)_y;\quad x = 0{,}09,\quad y = 0{,}36 \tag{9.1}$$

$$(ZrO_2)_{1-x-y}(TiO_2)_x(YO_3)_y;\quad x = 0{,}1,\quad y = 0{,}1 \tag{9.2}$$

Từ công thức (9.1), (9.2) ta thấy ZrO_2 là chất nền, còn CeO_2, CaO, TiO_2, Y_2O_3 là chất phụ gia. Cấu trúc ZrO_2 giống như cấu trúc CaF_2.



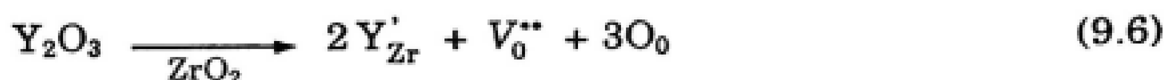
$$CeO_2 \xrightarrow[ZrO_2]{} Ce_{Zr} + 2O_0 \tag{9.3}$$



$$CaO \xrightarrow[ZrO_2]{} Ca''_{Zr} + V_0^{\bullet\bullet} + O_0 \tag{9.4}$$



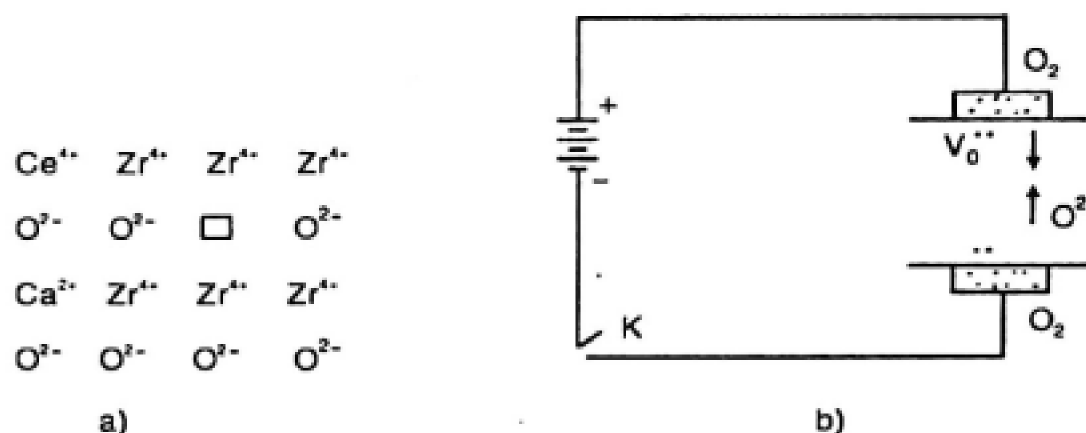
$$TiO_2 \xrightarrow[ZrO_2]{} Ti_{Zr} + O_0 \tag{9.5}$$



$$Y_2O_3 \xrightarrow[ZrO_2]{} 2Y'_{Zr} + V_0^{\bullet\bullet} + 3O_0 \tag{9.6}$$

Vai trò của TiO_2 chỉ thay đổi độ bền cơ của vật liệu, không thay đổi tính chất điện của vật liệu. Còn các chất phụ gia khác như CaO, Y_2O_3 đóng vai trò quan trọng vì xuất hiện nút trống oxy. Như vậy, sự khuếch tán oxy qua nút trống oxy mà các khí khác không thể thực hiện được. Đó là mấu chốt của sự phân riêng hỗn hợp khí O_2, N_2.

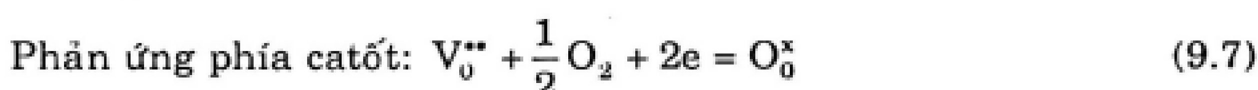
Cấu trúc của ZrO_2 khi có phụ gia và khuếch tán O_2 qua màng.



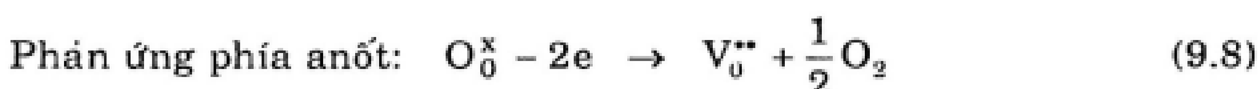
Hình 9.1 *a) Cấu trúc $(ZrO_2)_{x-y-z}$ (CeO_x) $(CaO)_z$*

b) Sự hoạt động của hệ thống khi đặt điện trường

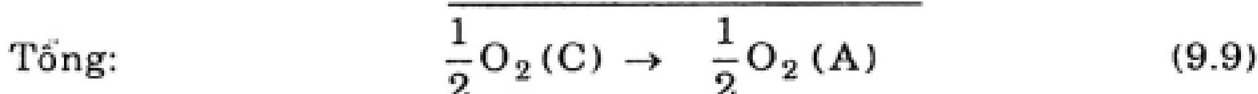
Mạng vận chuyển ion (ITM) dẫn hỗn hợp dưới tác dụng của điện trường



Phản ứng phía catốt: $V_0^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2 + 2e = O_0^x$ (9.7)

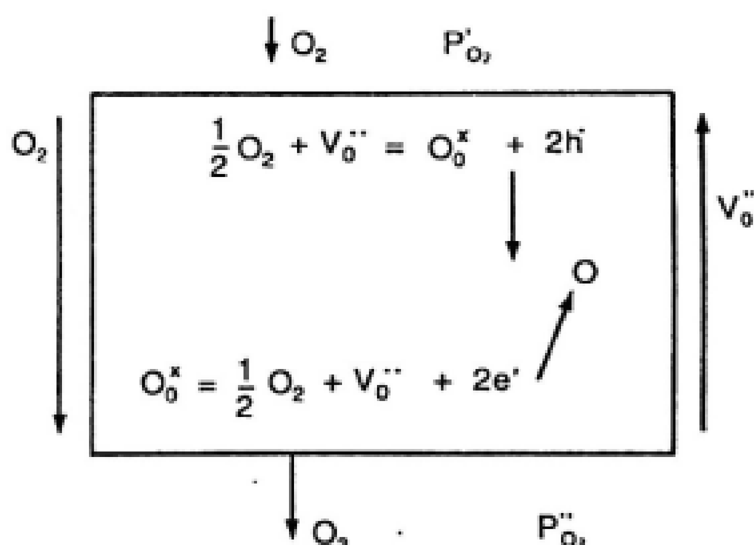


Phản ứng phía anốt: $O_0^x - 2e \rightarrow V_0^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2$ (9.8)



Tổng: $\frac{1}{2}O_2\,(C) \rightarrow \frac{1}{2}O_2\,(A)$ (9.9)

Dưới tác dụng của điện trường, oxy chuyển từ catốt sang anốt mà các khí khác không di chuyển được. Đó là nguyên lý làm việc của màng phân riêng. Nếu động lực di chuyển là chênh lệch áp suất $P'_{O_2} > P''_{O_2}$ thì cơ chế phân riêng oxy được biểu diễn ở hình 9.2.



Hình 9.2 *Sự hoạt động của hệ thống khí khi $P'_{O_2} > P''_{O_2}$*

Màng vận chuyển ion (ITM) dẫn hỗn hợp dưới tác dụng của chênh lệch áp suất.



Phản ứng phía áp suất cao $P^{'}_{O_2}$: $\frac{1}{2}O_2 + V_0^{\bullet\bullet} = O_0^x + 2h^{\bullet}$ (9.10)



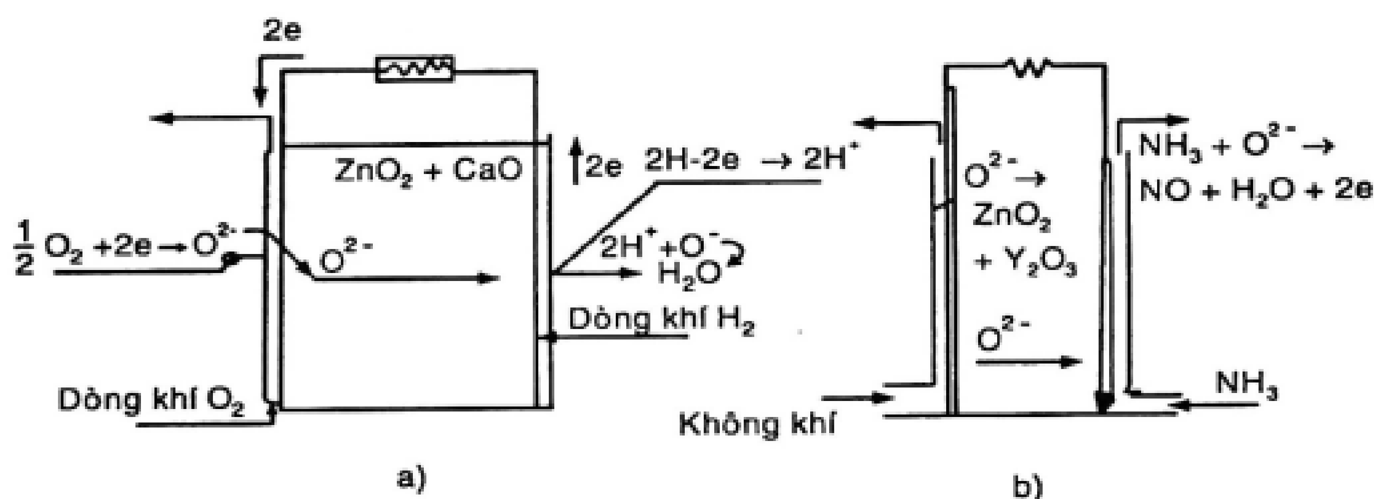
Phản ứng phía áp suất thấp $P^{''}_{O_2}$: $O_0^x = \frac{1}{2}O_2 + V_0^{\bullet\bullet} + 2e$ (9.11)



Tổng: $\frac{1}{2}O_2(P^{'}_{O_2}) \rightarrow \frac{1}{2}O_2(P^{''}_{O_2})$

9.2.2 Vật liệu vô cơ sử dụng trong pin nhiên liệu

Pin nhiên liệu sử dụng chất điện giải rắn dẫn oxy. Chất điện giải rắn chỉ dẫn ion O^{2-} đơn thuần mà không dẫn điện tử theo mô hình 9.3.



Hình 9.3 Sơ đồ nguyên tắc của pin nhiên liệu

a) $H_2 - O_2$; b) $NH_3 - O_2$

Nguyên tắc làm việc: Cho dòng khí O_2 (không khí) đi phía catốt C còn dòng khí H_2 đi phía anốt A. Giữa A và C là chất điện giải rắn dẫn oxy ES. Để chế tạo chất điện giải này, người ta sử dụng chất nền là ZrO_2 (cấu trúc giống CaF_2) và phụ gia là CaO hay Y_2O_3 nhưng đặc điểm là chất điện giải này chỉ dẫn đơn thuần là ion O^{2-}.

$t_+ >> t_e$ với t_+ là sự chuyển dịch của cation hay sự chuyển dịch của lỗ $V_0^{\bullet\bullet}$ theo cơ chế hình 9.1b.

Phản ứng điện cực như sau:



Phía anốt: $H_2 - 2e \rightarrow 2H^+$



Phía canốt: $\frac{1}{2}O_2 + 2e \rightarrow O^{2-}$



Phản ứng tổng: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = 2H^+ + O^{2-} = H_2O$ (9.13)

O^{2-} chuyển trong chất điện giải rắn qua các trống oxy $V_0^{\bullet\bullet}$ và kết hợp với H^+ tạo thành nước ở phía anốt. Vật liệu sử dụng quan trọng nhất trong pin nhiên liệu là chất điện giải rắn ES có thể chế tạo từ các nguyên liệu khác nhau mà mục tiêu là tạo nút trống $V_0^{\bullet\bullet}$ không dẫn điện tử.

Các chất thường dùng là:



$(ZrO_2)_{(1-x)}(Y_2O_3)_x$ $x = 0,08$

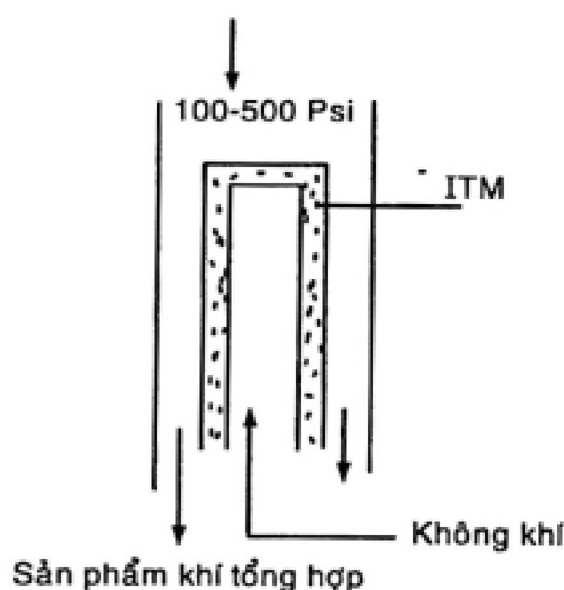


$(ZrO_2)_{(1-x)}(CaO)_x$ $x = 0,1$

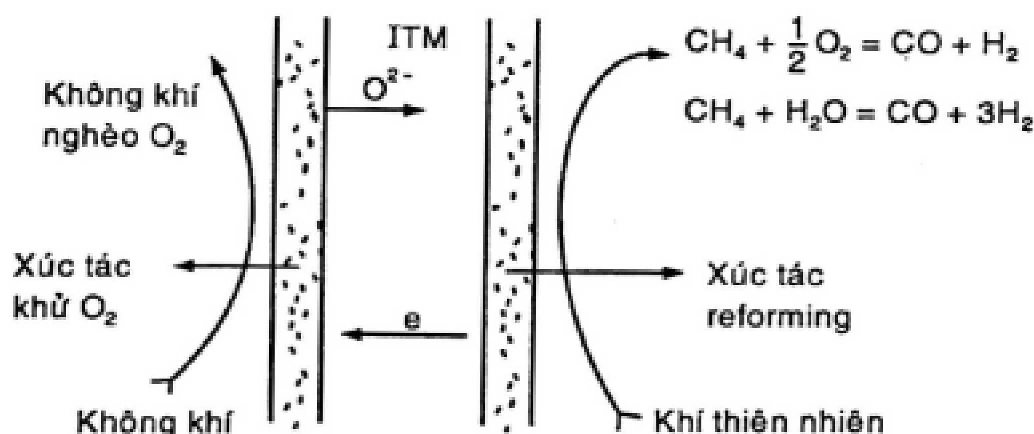
Phương án tạo thành nút trống như phương trình (9.4) và (9.6) đã nêu rõ yêu cầu của vật liệu ES là độ bền nhiệt cao, độ dẫn ion cao, ít phân cực trên điện cực.

Vật liệu dẫn oxy có cấu trúc kiểu perovskite (xem chương 2). Các dạng perovskite thường dùng là: $La_{(1-x)}Sr_xMO_{3-\delta}$ M là kim loại ở nhóm chuyển tiếp: Cr, Mn, Fe, Co... Những kim loại này vừa dẫn điện tử khá cao, vừa dẫn ion và có hoạt tính xúc tác cho một số phản ứng. Vật liệu này có thể dùng để chế tạo màng phân riêng và cũng sử dụng cho pin nhiên liệu. Vật liệu mà nhiều nhà nghiên cứu quan tâm là: $La_{(1-x)}Sr_xFeO_{3-\delta}$ giá trị x biến thiên từ $0 \rightarrow 0,25$. Khi $x = 0$ thì chỉ còn hợp chất $LaFeO_{3-\delta}$. Trong trường hợp này xuất hiện trống oxy $V_0^{\cdot\cdot}$ trong mạng tinh thể để vận chuyển ion O^{2-}. Để cân bằng về điện có khả năng xuất hiện $V_{La}^{'''}$ cùng với $V_0^{\cdot\cdot}$ hay $F_{Fe}^{'}$ và $F_{Fe}^{\bullet}$. Nhưng khi $x > 0$ ta có hợp chất $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$. Sr thay vị trí của La $Sr_{La}^{'}$ cân bằng với $V_0^{\bullet\bullet}$ hay $Fe_{Fe}^{'}$ và $Fe_{Fe}^{\bullet}$. Người ta có thể tính toán nồng độ $V_0^{\bullet\bullet}$ và xác định δ khi hợp chất không tương hợp

hóa học. Để chế tạo hợp chất này người ta sử dụng dung dịch nước của $La(NO_3)_3$, $Sr(NO_3)_2$ và $Fe(NO_3)_3$. Chuyển hóa $Sr(NO_3)_2$ thành $SrSO_4$ từ dung dịch H_2SO_4 và $Sr(NO_3)_2$. Người ta nhận được $SrSO_4$ ở dạng tinh thể. Sau đó nung ở 700°C trong 12 giờ, $Fe(NO_3)_3$ phản ứng với NH_4OH để nhận được $Fe(OH)_3$, nung kết tủa ở 700°C trong 12 giờ thu được Fe_2O_3. Xác định tỷ lệ La:Sr:Fe theo tỷ lệ của oxyt. Sau đó cho hỗn hợp này trong dung dịch NH_4OH và $(NH_4)_2C_2O_4$. Sau khi lọc rửa kết tủa, nung từ 500°C - 800°C. Sau đó 1000°C - 1300°C trong 50 giờ.



Hình 9.4 *Cấu tạo ITM trong thiết bị tổng hợp ở áp suất cao*



Hình 9.5 *Các phản ứng tổng hợp ở hai phía ITM có xúc tác*

9.3 VẬT LIỆU CÓ THÀNH PHẦN HỮU CƠ

9.3.1 Màng phân riêng khí

Màng polymer không có lỗ xốp cũng như trong các hợp chất vô cơ, nhưng cơ chế phân riêng hoàn toàn khác nhau. Theo nhiều nghiên cứu khác nhau, hệ số thẩm thấu khí của polymer khác nhau sẽ rất khác nhau tuy cùng một loại khí.

Hệ số thẩm thấu chọn lọc

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \qquad (9.18)$$

$P_A.P_B$ - hệ số thẩm thấu của khí A và B qua màng polymer.

Ví dụ: Cao su butyl (RB) và poly sulfone (PS) có hệ số thẩm thấu khí O_2 và N_2 khác nhau.

$$\frac{P_{O_2}}{P_{N_2}}(RB) < \frac{P_{O_2}}{P_{N_2}}(PS) \quad 3,9 < 5,2$$

Từ so sánh trên ta thấy rằng p và α phụ thuộc vào tính chất của màng polymer. Như nhựa PS: $\alpha_{O_2,N_2} = 5,2$. Như vậy, O_2 khuếch tán qua màng nhiều hơn N_2. Tại sao vậy? Có phải do đường bán kính $r_{O_2} < r_{N_2}$ $r_{O_2} = 3,46A^0$ và $r_{N_2} = 3,64A^0$ sai khác nhau rất ít. Để giải thích quá trình khuếch tán có chọn lọc, người ta đưa ra lý thuyết hòa tan và khuếch tán. Polymer xem như một dung môi và khí hòa tan vào dung môi ấy theo định luật hòa tan của Henry: c = Sp (S là độ hòa tan, p là áp suất riêng của khí).

Sự hòa tan chất khí vào dung môi có tính chất chọn lọc. Polymer không có lỗ xốp, như vậy khí vận chuyển như thế nào? Từ phần cấu trúc chương 3 ta thấy rằng phân tử polymer luôn luôn quay dưới tác dụng của dao động nhiệt, nghĩa là các khoảng tự do trong vật liệu polymer luôn luôn biến mất và xuất hiện. Như vậy, các phân tử khí sẽ di chuyển theo chiều từ áp suất cao đến áp suất thấp không liên tục. Vậy, quá trình khuếch tán có chọn lọc phụ thuộc vào độ hòa tan của khí vào trong khối polymer và sự khuếch tán của khí đó từ vị trí này sang vị trí khác do sự quay của các phân tử polymer.

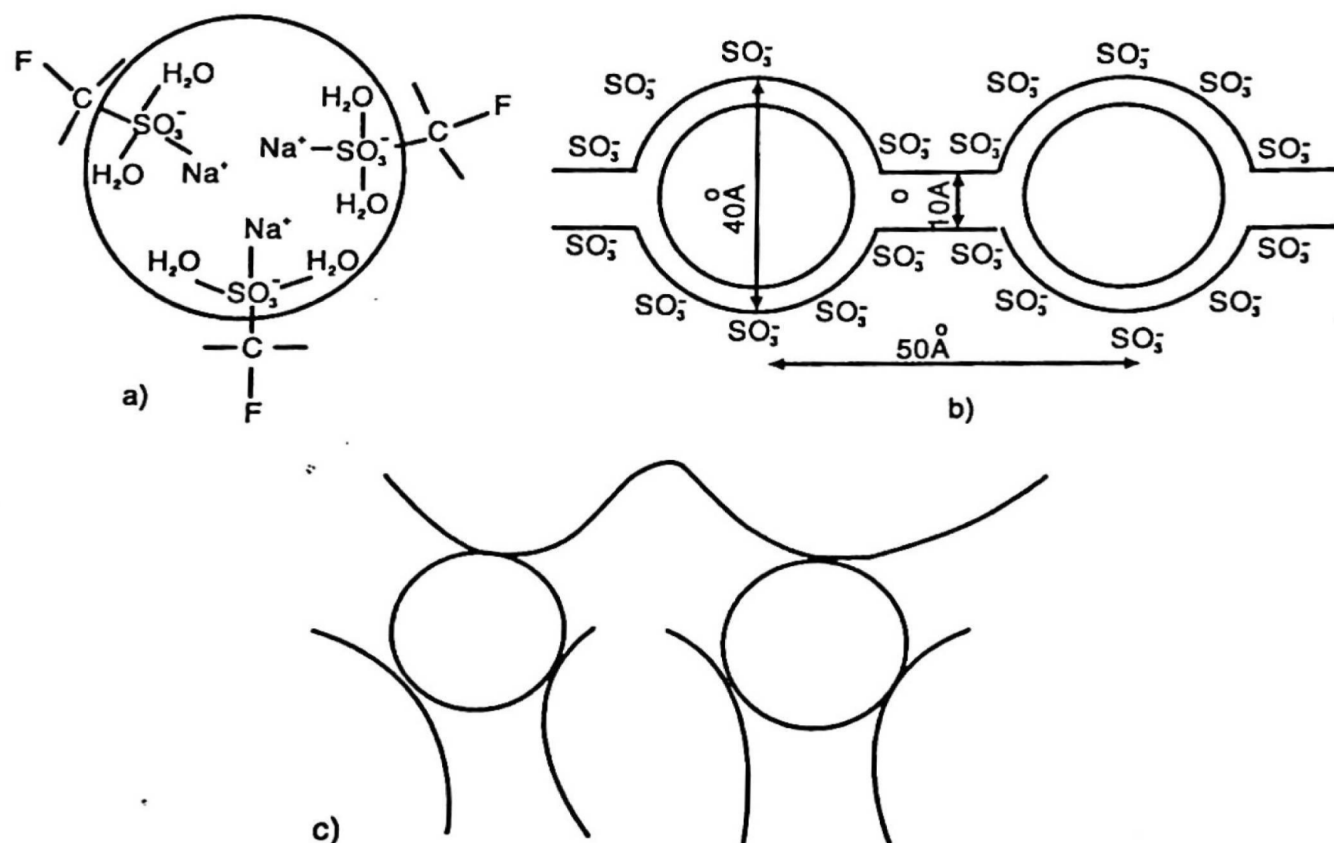
Ví dụ màng cao su silicon: hệ số khuếch tán D của O_2 lớn hơn 3,6 lần so với C_2H_{12}. Nhưng độ hòa tan của O_2 nhỏ hơn 200 lần so với C_2H_{12}.

Từ lý thuyết trên người ta chế tạo màng polymer để sử dụng màng phân riêng khí.

9.3.2 Sử dụng polymer làm chất điện giải

Như phần cấu trúc hữu cơ (chương 3) khi biến tính polymer có thể cho ta các dạng màng khác nhau. Màng dẫn ion trong dung dịch (màng trao đổi ion) màng dẫn ion ở trạng thái rắn. Màng có thể tham gia phản ứng điện cực:

a- Màng trao đổi ion: cấu trúc màng trao đổi ion ban đầu là dung dịch polymer đơn giản có chứa các ion định vị như: $-SO_3^-$, $-COO^-$ biến tính để chúng co cụm lại hình thành cấu trúc không gian chứa nhiều lỗ xốp như ở hình 9.6. Màng trao đổi ion có thể sử dụng cho nhiều mục đích khác nhau như điện phân sản xuất NaOH, Clo, hydrogien.



Hình 9.6 *a) Cụm lại của gốc* $-SO_3^-$

b,c) Cụm lại của gốc $-SO_3^-$ *hình thành các mao quản*

Nếu màng trao đổi cation thì ion định vị là $-SO_3^-$ (gọi là axit mạnh). Chiều dày màng từ 120-140μm, trong đó chiều dày polymer axit mạnh khoảng 100-120μm, chiều dày lớp axit yếu khoảng 10-20μm. Do các hiện tượng ưa nước và kỵ nước của mạch polymer nên có hiện tượng cụm lại của gốc định và hình thành không gian ứa nước và kỵ nước trong vật liệu.

Màng trao đổi ion có thể sử dụng cho nhiều mục đích khác nhau:

- Trong lĩnh vực điện phân NaOH – Cl_2, người ta sử dụng màng trao đổi ion ở Nhật. Mỹ và Nhật sử dụng màng hai lớp cho kết quả tốt: Nồng độ NaOH có thể từ 30-40% hàm lượng O_2 trong Cl_2 thấp.

- Trong lĩnh vực tổng hợp hữu cơ:

Khống chế độ pH của dung dịch anôlít. Sự vận chuyển prôton qua màng trong lĩnh vực xử lý môi trường:

Làm mềm nước: Sử dụng màng trao đổi cation và anion

b- Những nguồn điện không sử dụng dung môi nước "mà tất cả đều là chất rắn", người ta có thể sử dụng các kim loại kiềm như: Li, Na, K làm cực âm của nguồn điện. Các kim loại dẫn này cho sức điện động khá cao.

Sử dụng hệ thống nguồn điện Li | PEO | $(SRS)_n$

PEO là polymer ở dạng rắn có thể dẫn ion (xem chương 4). Còn SRS là poly sulfua polymer có công thức: $[-S(R)_nO(R)_nS-]_n$

trong đó R là các gốc CH_3, C_2H_5, CF_3.

–SRS– là chất khử là điện cực dương của nguồn điện. Thực hiện phản ứng:



$$RS^{\bullet} + RS^{-} = RS + e$$



$$RS^{\bullet} + RS^{-} = RSSR + e^{-}$$

Loại pin này có thể có sức điện động $3V$ và dung lượng riêng $750Whkg^{-1}$. Nhiều trường hợp chất cao phân tử đóng vai trò là chất điện giải rắn. Hiện nay sử dụng hệ thống accu sử dụng chất điện giải không nước như hình 9.7.

Anốt	Chất điện giải	Catốt	Dòng điện mA/cm²	Chu kỳ
WO_2	$LiClO_4$.PC	TiS_2	0,1	68
MO_2	$LiAsF_6$.PC	$LiCoO_2$	0,1	
TiS_2	$LiAsF_6$.AN	$LiCoO_2$	0,5	500

PC - propylen carbonat

AN - acetonitril

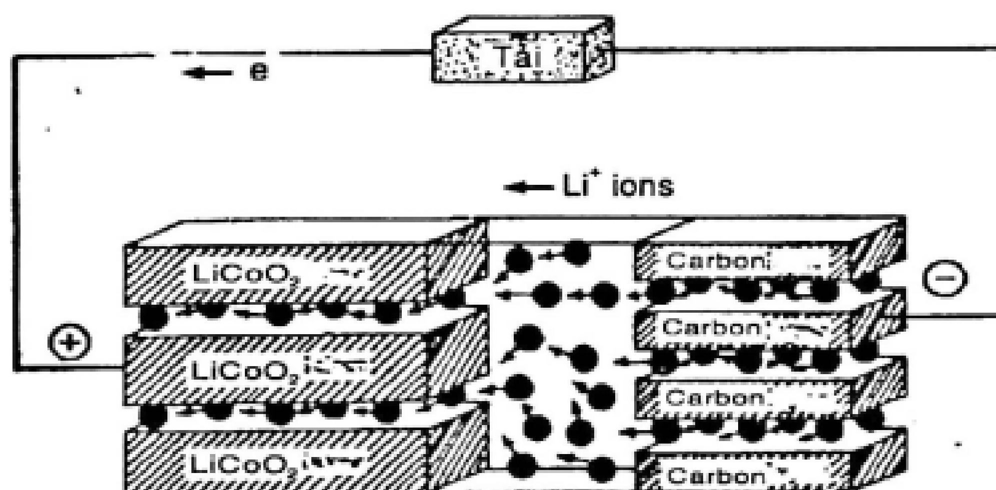
DEC - dietyl carbonat

Hãng sony sử dụng anốt là Li_xC_6, catốt là $LiCoO_2$ và chất điện giải là:



$LiPF_6$.PC.DEC

Loại pin này cho dòng điện $0,5 A/cm^2$ làm việc được 100 chu kỳ.



Hình 9.7 *Cấu tạo pin* $LiCoO_2 \mid LiPF - PC - DEC_6 \mid Li_xC_6$

BÀI TẬP

Để chế tạo pin nguyên liệu và phân riêng khí O_2 người ta sử dụng các chất sau:

Cấu trúc kiểu CaF_2	Cấu trúc kiểu perovskite	Mục đích sử dụng
$(ZrO_2)_{0,92} (Y_2O_3)_{0,08}$ $(ZrO_2)_{0,92} (CaO)_{0,08}$	$CaTi_{(1-x)} Al_xO_{(3-d)}$ $CaTi_{(1-x)} Mg_xO_{(3-d)}$	Chất điện giải rắn cho pin nhiên liệu
$(ZrO_2)_{(1-x)} TiO_2 (Y_2O_3)_y$ x = 1; y = 0,1	$La_{(1-x)} Sr_xFeO_{(3-d)}$ x = 0,1	Cho phân riêng khí O_2

9.1 Giải thích tại sao các chất trên có thể dẫn ion O^{2-}, hãy minh họa cấu trúc trên ở một mặt phẳng tinh thể nào đó.

9.2 Hãy nêu cơ chế dẫn ion O^{2-} cho pin nhiên liệu và màng riêng khí O_2. Điều kiện nhiệt độ và áp suất nào cho cơ chế dẫn trên, các giá trị x, y có ảnh hưởng gì đến chất lượng khuếch tán?

9.3 Hãy nêu sơ đồ và nguyên lý hoạt động của pin nhiên liệu và màng phân riêng khí O_2.

PHỤ LỤC

A) Hằng số và chuyển đổi

Gia tốc trọng trường	g	9,8 m/s
Đơn vị khối lượng nguyên tử	amu	$1,66.10^{-24}$ g
Số avogadro	N	$6,02.10^{23}$ mol^{-1}
Hằng số boltzman	K	$8,61.10^{-5}$ ev/K; $13,8.10^{-24}$ J/K
Điện tích điện tử	q	$1,6.10^{-19}$ C
Electron moment	β	$9,27.10^{-24}$ $A.m^2$
Electron volt	ev	$0,160.10^{-18}$ J
Faraday	F	96500 C
Hằng số khí	R	8,31 J/mol K: 1,987 cal/mol K
Thể tích khí (tiêu chuẩn)		$22,4.10^{-3}$ m^3/mol
Độ thẩm điện môi (trong chân không)	ε_0	$8,85.10^{-12}$ C/V.m
Hằng số planck	h	$0,662.10^{-23}$ J.s
Tốc độ ánh sáng	c	$0,299.10^9$ m/s
1 Ampe		= 1 C/s
1 Å	= 10^{-10}m = 10^{-8}cm = 0,1nm = $3,937.10^{-9}$ in	
1 amu	= $1,66.in^{-24}$ g	
1 Bt u	= $1,055.10^{+3}$ J	
1 Btu/°F	= $1,899.10^3$J	
1 calorie	= 4,18 J	
1 coulomb	= 1.A.S	
1°C	= 1.8°F	
1 foot	= 0,3048 m	
1 gallon (US)	= $3,78.10^{-3}$ m^{-3}	
1 inch	= 0,0254 m	
1 Joule	= 0,239 cal	
	= $6,24.10^{18}$ Ev = 1w.s	
1 met	= 10^{10} Å = 10^9 nm	
1 micromet	= 10^{-6} m	
1 nanomet	= 10^{-9} m	
1 watt	= 1 J/s	
1 pound (lực)	= 4,44 newtons	
1 pound (khối lượng)	= 0,453 kg	
Giga	G = 10^9	
MEGA	M = 10^6	
Kilo	K = 10^3	
Mili	M = 10^{-3}	
Micro	μ = 10^{-6}	
Nano	N = 10^{-9}	

B) Các thông số của các nguyên tố

Nguyên tử	Ký hiệu	Số thứ tự nguyên tử	Khối lượng nguyên tử	Orbital	Nhiệt độ nóng chảy °C	Khối lượng riêng g/cm³	Cấu trúc	Bán kính nguyên tử nm	Hóa trị	Bán kính ion nm
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
				1s						
Hydro	H	1	1,0078	1	–259,14	–	–	0,046	1+	–
Heli	He	2	4,003	2	–275,2	–	–	0,176		
				2s 2p						
Lithi	Li	3	6,94	He + 1	180,7	0,534	bcc	0,1519	1+	0,068
Berylli	Be	4	9,01	He + 2	1290	1,85	hcp	0,114	2+	0,035
Boron	B	5	10,81	He + 2 1	2300	2,3	–	0,046	3+	~0,025
Carbon	C	6	12,011	He + 2 2	> 3500	2,25	hex	0,077	–	–
Nitrogen	N	7	14,007	He + 2 3	–210	–	–	0,071	3–	–
Oxygen	O	8	15,999	He + 2 4	–218,4	–	–	0,060	2–	0,140
Fluor	F	9	19,00	He + 2 5	–220	–	–	0,06	1–	0,133
Neon	Ne	10	20,18	He + 2 6	–248,7	–	fcc	0,160		–
				3s 3p						
Natri	Na	11	22,99	Ne + 1	97,8	0,97	bcc	0,1857	1+	0,097
Magne	Mg	12	24,31	Ne + 2	649	1,74	hcp	0,161	2+	0,066
Alumi	Al	13	26,98	Ne + 2 1	660,4	2,699	fcc	0,14315	3+	0,051
Silicon	Si	14	28,09	Ne + 2 2	1410	2,33	§	0,1176	4+	0,042
Phosphor	P	15	30,97	Ne + 2 3	44	1,8	–	0,11	5+	~0,035
Sulfur	S	16	32,06	Ne + 2 4	112,8	2,07	–	0,106	2–	0,184
Chlor	Cl	17	35,45	Ne + 2 5	–101	–	–	0,101	1–	0,181
Argon	Ar	18	39,95	Ne + 2 6	–189,2	–	fcc	0,192		–

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
				3d 4s 4p						
Kali	K	19	39,1	Ar + 1	63	0,86	bcc	0,231	1+	0,133
Calci	Ca	20	40,08	Ar + 2	839	1,55	fcc	0,197	2+	0,099
Titani	Ti	22	47,90	Ar + 2 2	1668	4,51	hcp	0,146	4+	0,068
Chromit	Cr	24	52,00	Ar + 5 1	1875	7,19	bcc	0,1249	3+	0,063
Mangan	Mn	25	54,94	Ar + 5 2	1244	7,47	–	0,112	2+	0,080
				3d 4s 4p						
Sắt	Fe	26	55,85	Ar + 6 2	1538	7,87	bcc	0,1241	2+	0,074
							fcc	0,1269	3+	0,064
Cobal	Co	27	58,93	Ar + 7 2	1495	8,83	hcp	0,125	2+	0,072
Nickel	Ni	28	58,71	Ar + 8 2	1455	8,90	fcc	0,1246	2+	0,069
Đồng	Cu	29	63,54	Ar + 10 2	1084	8,93	fcc	0,1278	1+	0,096
Kẽm	Zn	30	65,38	Ar + 10 2	420	7,13	hcp	0,139	2+	0,074
Germanium	Ge	32	72,59	Ar + 10 2	937	5,32	§	0,1224	4+	–
Asen	As	33	74,92	Ar + 10 3	816	5,78	–	0,125	3+	–
Krypton	Kr	36	83,80	Ar + 10 6	–157	–	fcc	0,201		–
				4d 5s 5p						
Bạc	Ag	47	107,87	Kr + 10 1	961,9	10,5	fcc	0,1444	1+	0,126
Thiếc	Sn	50	118,69	Kr + 10 2 2	232	7,17	bct	0,1509	4+	0,071
Antimon	Sb	51	121,75	Kr + 10 2 2	630,7	6,7	–	0,1452	5+	–
Iodi	I	53	126,9	Kr + 10 2 2	114	4,93	ortho	0,135	1–	0,220
Xenon	Xe	54	131,3	Kr + 10 2 2	–112	2,7	fcc	0,221		–
				4f 5d 6s						
Cesi	Cs	55	132,9	Xe + 1	28,6	1,9	bcc	0,265	1+	0,167
Tungsten	W	74	183,9	Xe + 14 4 2	3410	19,25	bcc	0,1367	4+	0,070
Vàng	Au	79	197,0	Xe + 14 10 1	100,44	19,3	fcc	0,1441	1+	0,137
Thủy ngân	Hg	80	200,6	Xe + 14 10 2	–8,86	–	–	0,155	2+	0,110
Chì	Pb	82	207,2	Hg + $6p^2$	327,4	11,38	fcc	0,1750	2+	0,120
Uranium	U	92	238,0	Rn + $5f^3$ 6d $7s^2$	1133	19,05	–	138	4+	0,097

C) Các tính chất của một số vật liệu

Vật liệu	Khối lượng riêng *g/cm*^{3}	Độ dẫn điện *Watt/mm*,°C	Độ giãn dài °C^{-1}	Điện trở suất Ω.m	Mô đul đàn hồi E Gpa	Mô đul đàn hồi E PSi
(1)	(2)	(3)	(4)	(6)	(7)	(8)
Nhôm (99,9+)	2,7	0,22	$22,5.10^{-6}$	29.10^{-9}	70	10.10^6
Hợp kim nhôm	2,7(+)	0,16	$22,10^{-6}$	$\sim 45.10^{-9}$	70	10.10^6
Đồng thanh 70Cu-30Zn	8,5	0,12	20.10^{-6}	62.10^{-9}	110	16.10^6
Đồng thau (95Cu – 5Sn)	8,8	0,08	18.10^{-6}	$\sim 130.10^{-9}$	110	16.10^6
Gang	7,15	–	10.10^{-6}	–	140(±)	20.10^6±
Thép	7,7	–	9.10^{-6}	660.10^{-9}	205	30.10^6
Đồng (99,9+)	8,9	0,40	17.10^{-6}	17.10^{-9}	110	16.10^6
Sắt (99,9+)	7,88	0,072	$11,7.10^{-6}$	98.10^{-9}	205	30.10^6
Chì (99+)	1,34	0,033	29.10^{-6}	206.10^{-9}	14	2.10^6
Manhê (99+)	1,74	0,16	25.10^{-6}	45.10^{-9}	45	$6,5.10^6$
Monel (70Ni-30Cu)	8,8	0,025	15.10^{-6}	482.10^{-9}	180	26.10^6
Bạc	10,4	0,41	18.10^{-6}	18.10^{-9}	75	11.10^6
Thép (1020)	7,86	0,050	$11,7.10^{-6}$	169.10^{-9}	205	30.10^6
Thép (1040)	7,85	0,048	$11,3.10^{-6}$	171.10^{-9}	205	30.10^6
Thép (1080)	7,84	0,046	$10,8.10^{-6}$	180.10^{-9}	205	30.10^6

(1)	(2)	(3)	(4)	(6)	(7)	(8)
Thép không rỉ (18Cr-8Ni)	7,93	0,015	9.10^{-6}	700.10^{-9}	205	30.10^{6}
Al_2O_3	3,8	0,029	9.10^{-6}	$> 10^{2}$	350	50.10^{6}
Gạch xây	2.3(±)	0.0006	9.10^{-6}	–	–	–
Gạch chịu lửa	2,1	0,0008	$4{,}5.10^{-6}$	$1{,}4.10^{6}$	–	–
Grafit	1,5	–	5.10^{-6}	–	–	–
Gạch lát	2,5	–	4.10^{-6}	–	–	–
Silica	1,75	0,0008	–	$1{,}2.10^{-6}$	–	–
Bê tông	2,4(±)	0,0010	13.10^{-6}	–	14	2.10^{6}
Thủy tinh tấm	2,5	0,00075	9.10^{-6}	10^{12}	70	10.10^{6}
Thủy tinh Bor	2,4	0,0010	$2{,}7.10^{-6}$	$> 10^{15}$	70	10.10^{6}
Thủy tinh Silica	2,2	0,0012	$0{,}5.10^{-6}$	10^{18}	70	10.10^{6}
Thủy tinh Vycor	2,2	0,0012	$0{,}6.10^{-6}$	–	–	–
Len	0,05	0,00025	–	–	–	–
Grafit nén	1,9	–	5.10^{-6}	10^{-5}	7	1.10^{6}
MgO	3,6	–	11.10^{-6}	10^{3}(1100°C)	205	30.10^{6}
Quartz (SiO_2)	2,65	0,012	–	10^{12}	310	45.10^{6}
SiC	3,17	0,012	$4{,}5.10^{-6}$	0,025(1100°C)	–	–
TiC	4,5	0,030	7.10^{-6}	50.10^{-8}	350	50.10^{6}

(1)	(2)	(3)	(4)	(6)	(7)	(8)
Polymers						
Melamine-formaldehyde	1,5	0,00030	27.10^{-6}	10^{11}	9	$1,3.10^{6}$
Phenol-formaldehyde	1,3	0,00016	72.10^{-6}	10^{10}	3,5	$0,5.10^{6}$
Urea-formaldehyde	1,5	0,00030	27.10^{-6}	10^{10}	10,3	$1,5.10^{6}$
Cao su tổng hợp	1,5	0,00012	–	–	~0,05	600-11,000
Cao su (ebonic)	1,2	0,00012	81.10^{-6}	10^{12}	3,5	$0,5.10^{6}$
Polyethyene (L.D.)	0,92	0,00034	180.10^{-6}	10^{13}-10^{16}	0,1-0,35	14,00-50,000
Polyethylene (H.D.)	0,96	0,00052	120.10^{-6}	10^{12}-10^{16}	0,35-1,25	50,000-180,000
Polystyrene	1,05	0,00008	63.10^{-6}	10^{16}	2,8	$0,4.10^{6}$
Polyvinylidene chloride	1,7	0,00012	190.10^{-6}	10^{11}	0,35	$0,05.10^{6}$
Polyterafluoroethylene	2,2	0,00020	100.10^{-6}	10^{14}	0,35-0,7	50,000-100,000
Polymethyl methacrylate	1,2	0,00020	90.10^{-6}	10^{14}	3,5	$0,5.10^{6}$
Nylon	1,15	0,00025	100.10^{-6}	10^{12}	2,8	$0,4.10^{6}$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lawrence H. Van Vlack, *Elements of Materials Science and Engineering*, University of Michigan, 1995.

2. Anthony R. West, *Basic solid state Chemistry Second Edition*, 2001.

3. Me. Grou Hill, *Introduction to cordination solid State and decriptive inorganic chemisry*, 1994.

4. The CRC Handbook of Solid State electrochemisty, *Edited by: P.J.Gellings HJM. Bouwmeester*, New York, 1997.

5. West. AR, *Solid State chemisty and its application*, New York, 1984.

6. BM. Frikin, Bl. Indenban, *Cấu trúc tinh thể (bảng tiếng nga)*, Nhà xuất bản khoa học, 1979.

7. Green Wood N.N, *Ionic Crystals defects and nonstoichiometry. Buttorwortys*, Lodon, 1968.

8. Nguyễn Đình Phổ, *Hóa học Chất rắn*, Đại học Quốc gia TP. HCM, 2006.

9. Trương Ngọc Liên, *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 2004.

10. W.A Schultze – Phan Lương Cầm, *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, 1983.

11. E.H.Heidersbaoh, *Oxilizing service environments*, Ch.12, 1989.

12. Hóa học, *Hóa lý polymer*, 1989.

13. D. Scanor, *Ed. Electrical properties of polepmers*, Academic Press, 1982.

14. X.M. Targ, *Giáo trình giản yếu cơ học lý thuyết*, Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp, 1985.

15. C. Deportes M. Duclot.p.Febry, *Electochimie des solides*, Press. Universitaire de Grenoble, 1994.

16. Jan Augustynski, University of Geneva, *Photoelectrchemistry of nanostructured semiconductor: The case of Anatase TiO_2*, J.Phys. chem, 1984.

17. Krishnan Rajeshwar and Norma R. de Toceoni, *University of Texac, Semiconductor Nanocompositre Films for photoelectrochemical Applications,* Interfac electrochimistry P.721 – 736, New York – Basel, 2001.

18. Stephen G. Hiday and D. Riley, *Photoelectrochimical of CdS Nanoparticle Modified Electrodes,* J. Phys. Chem. 103 – 4599 – 4602, 1999.

19. Judith F. Robinson and Harry B. Mark. Jr, *Conducling polymer films*, As Electrodes Interfacial Electrochemistry, 1999.

20. P.S.Maiya U.Balachanodran, *Oxygen transpor by oxygen potential padien in dense ceramic oxide*, Membrane Solid Stale Ionic 99 – 1 – 7, 1997.

21. SH. Chan, Xj chen, *KA. Khor, An electrolyte model for ceramic oxygen generator and Solid oxide full – cell*, Journal of power sources, 111 – 320 – 328, 2002.

22. Harhan U. Andreson, *Review of P. Type doped perovskite materials for SOFC and other applications,* Solid State Ionic, 52 – 3341, 1992.

23. Membrane Separation in chemical in inductries V 85 – 372, 1993.

24. Conducting polymer – Transport phenomena, V 122, 1993.

25. Robert F. Davis (North carolina State University), *Point (Atomic) Defects in stoichiometric ceramic materials part one: Solid*, Solution Journal of Education and Engineering U 2: 815 – 842, 1980.

26. AB. Kaiser, *Conductivity and Thermopower of doped polyacetylen and polyaniline*, MaterialScience Forum V 122, 1993.

27. Louis cot, Andre Ayral, Jean Durand..., *Inorganic nembranesand Solid State Science*, 2. 313 – 334, 2000.

28. A. Atkinson, A. Selcuk, *Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion – conducting membraes*, Solid state ionics 134 59 – 66, 2000.

29. Cavus Falamabi, Makdi Shafcee Afarani, Alireza Aghaie, *Initial sintering stage pore growths mechanism applied to the manufacture of Ceramic membrane support*, Journal of the Europeanl ceramics society 24 2285 – 2292, 2003.

30. Roz Humme, *Electronic properties of materials part 2: electrical properties of metals Alloys An semiconductors*, Journal of Educationnal Modules for materials science and Engineering, V4 Number 5. –787 – 837, 1982.

31. Wayne L. Mattice, *Rotational isomeric State Treatnnent of chain Molecules*, V4. N–5 765 – 776, 1982.

32. N. Nagendra. S. Bandspadhyay, *Room and elevated temperature staength of perovskite membrane tubess*, Journal of the European caramic society 23. 1361 – 1368, 2003.

33. U. Simon, ME. Franke, *Electrical properties of nanoscaled host / guest compounds*, Microporous and mesoporous materials 4. 1 – 36, 2000.

34. Jiunhua Tong Weiohen Yang. Rui Cai, Baidum zhu LiWulin, *Titanium – based perovskite – Type mixed conduting ceramic membrannes for oxygen permeation*, Materials Letters 56 958 – 962.

35. V.V. Kharton F.M. Figueiredo..., *Processing microstructure and properties of* $LaCoO_{3-\delta}$ *ceramic,* Journal of Europeom caramic society 21.2301 – 2309.

36. AL. Shaula. AP. Viskup. V.V Kharton..., *Oxygen permeability of* $LaGa_{0,65}Ni_{0,2}Mg_{0,15}O_{3-\delta}$ *ceramics effect of synthesis method*, Material research bulletin 38. 353 – 362, 2003.

37. KR. Sridhar, BT. Vaniman, *Oxygen production on Mars using oxide electrolysis*, Solid state ionics 93. 321 – 328, 1997.

VẬT LIỆU HỌC

(Tái bản lần thứ nhất, có sửa chữa)

Nguyễn Đình Phổ

NHÀ XUẤT BẢN

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH

Khu phố 6, phường Linh Trung, quận Thủ Đức, TP HCM

Số 3 Công trường Quốc tế, quận 3, TP HCM

ĐT: 38239172, 38239170

Fax: 38239172

Email: vnuhp@vnuhcm.edu.vn

* * *

Chịu trách nhiệm xuất bản

TS HUỲNH BÁ LÂN

Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm về tác quyền

TRƯỜNG ĐH BÁCH KHOA (ĐHQG-HCM)

Biên tập

PHẠM ANH TÚ

Sửa bản in

PHẠM THỊ BÌNH

Trình bày bìa

TRƯƠNG NGỌC TUẤN

Số lượng 500 cuốn, khổ 16 x 24 cm

Số đăng ký KHXB: 126-2013/CXB/132-07/ĐHQG-TPHCM

Quyết định xuất bản số: 370/QĐ-ĐHQG-TPHCM/TB

ngày 24/7/2013 của Nhà xuất bản ĐHQG TPHCM

In tại Xưởng in Đại học Bách khoa - ĐHQG TP.HCM

Nộp lưu chiểu tháng 9 năm 2013.

Dep

Sách trợ giá cho sinh viên Đại học Quốc gia TP. HCM

ISBN: 978-604-73-157-1



GIÁ: 32.000 đ